PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 19 — 1. Oktober 1931 — 32. Jahrgang

Redaktionsschluß für Nr. 21 am 14. Oktober 1931.

INHALT:

Originalmitteilungen:

W. Heisenberg, Über die inkohärente Streuung von Röntgenstrahlen. S. 737.

L. Bewilogua, Über die inkohärente Streuung der Röntgenstrahlen. S. 740.

H. Falkenhagen, Das quantitative Grenzgesetz der Viskosität starker binärer Elektrolyte. S. 745.

E. Bretscher, Die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Polarisation einiger Benzolderivate. S. 765.

Besprechungen:

W. Nernst u. A. Schoenflies†, Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. 11. Auflage. S. 773.

P. W. M. Gibbs, The adjustment of errors in practical science. S. 773.

R. de L. Kronig, Band spectra and molecular structure. S. 774.

E. Rabinowitsch u. E. Thilo, Periodisches System, Geschichte und Theorie. S. 774.

C. A. Crommelin, Het lenzen slijpen in de 17e eeuw. S. 774.

Pohl-Schnippenkötter-Weyres, Physik für höhere Lehranstalten. S. 774.

M. Brenzinger, A. Janitzky und E. Wilhelmy, Allgemeine Grundlagen, Physik und Technik des Röntgenverfahrens. S. 775.

F. Eisner, Widerstandsmessungen an umströmten Zylindern von Kreis- und Brückenpfeilerquerschnitt. S. 775.

Ph. Forchheimer, Hydraulik. S. 775.

K. K. Darrow, Elementare Einführung in die Wellenmechanik. S. 776.

J. M. Kolthoff, Die Maßanalyse. 1. Teil. S. 776.

Personalien. S. 776.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über die inkohärente Streuung von Röntgenstrahlen.

Von W. Heisenberg.

Bei der Untersuchung der Struktur mehratomiger Moleküle durch Röntgenstrahlen ist die Kenntnis der Streuung eines einzelnen Atoms von entscheidender Wichtigkeit. Während der kohärente Teil dieser Streuung nach Debye[1]) in hinreichender Näherung aus der Thomas-Fermischen Dichteverteilung bestimmt werden und daher durch Tabulierung einer einzigen Funktion für sämtliche Atome gewonnen werden kann, bleibt für die inkohärente Strahlung zunächst nichts übrig, als die Beiträge der einzelnen Elektronen nach den Formeln von Waller[2]) aufzusummieren; eine Reduktion auf die Thomas-Fermi-Verteilung ist deswegen nicht unmittelbar möglich, weil die inkohärente Strahlung nicht durch die Dichte allein bestimmt ist.

Herr Debye hatte mir die Frage gestellt, ob man nicht durch Methoden, die denen von Thomas[3]) und Fermi[4]) nachgebildet sind, Näherungsformeln für die inkohärente Streustrahlung erhalten könnte.

Für die folgenden Rechnungen werde angenommen, daß die Energie der einfallenden Lichtquanten groß sei gegen die Ionisierungsspannung der innersten Schale des streuenden Atoms und klein gegen μc^2 (μ Elektronenmasse, c Lichtgeschwindigkeit). Für leichte Atome sind beide Forderungen vereinbar. Nach Waller (l. c.) wird dann näherungsweise die einem Übergang des Atoms von Zustand n nach Zustand n' entsprechende Streustrahlung hervorgerufen durch einen schwingenden Dipol der Stärke:

$$d_{nn'} = -\frac{e^2}{8\pi^2\nu^2} E \cdot \gamma_{nn'} \cdot e^{2\pi i \nu' t}. \qquad (1)$$

ν bzw. ν' ist die Frequenz des einfallenden bzw. gestreuten Lichtes, E die Amplitude des elektrischen Vektors im einfallenden Licht. Ferner gilt

$$\gamma_{nn'} = \int \Phi_n^* \Phi_{n'} \sum_{k=1}^{N} e^{-i\mathfrak{s}\tau_k} \, dV_1 \cdot dV_2 \ldots dV_N. \qquad (2)$$

N ist die Anzahl der Elektronen, Φ_n die Schrödingerfunktion des Atoms im Zustand n, der Vektor $\mathfrak{s}$ ist durch

$$\mathfrak{s} = \frac{2\pi}{c}(\nu\,\mathfrak{n} - \nu'\mathfrak{n}') \qquad (3)$$

gegeben, wobei $\mathfrak{n}$ einen Einheitsvektor in Richtung des einfallenden Lichtes, $\mathfrak{n}'$ einen in Richtung des gestreuten Lichtquants bedeutet.

Von der Thomsonschen Formel unterscheidet sich Gl. (1) nur durch den Faktor $\gamma_{nn'}$, wir werden also diesen Faktor im folgenden ausschließlich betrachten und den Thomsonschen

1) P. Debye, Physik. Zeitschr. **31**, 419, 1930.
2) I. Waller, Zeitschr. f. Phys. **51**, 213, 1928.
3) L. H. Thomas, Proc. Cambr. Phil. Soc. **23**, 542, 1926.
4) E. Fermi, Zeitschr. f. Phys. **48**, 73, 1928.

Anteil überall weglassen. Die gesamte Streustrahlung des Atoms wird demnach gegeben durch

$$S = \sum_{n'=0}^{\infty} |\gamma_{nn'}|^2 = \tag{4}$$

$$= \sum_{n'} \iint \Phi_n^* (\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2 \ldots) \Phi_{n'} (\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_2 \ldots) \Phi_{n'}^* (\mathfrak{r}_1', \mathfrak{r}_2' \ldots) \Phi_n (\mathfrak{r}_1' \mathfrak{r}_2' \ldots) \sum_{k,l=1}^{N} e^{-i\mathfrak{s}(\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_l')} \, dV_1 dV_2 \ldots dV_1' dV_2' \ldots$$

Die Summation über n' läßt sich unter dem Integralzeichen ausführen und gibt nach den Orthogonalitätsrelationen die Diracsche δ-Funktion im Raum der $\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_1'$, $\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_2'$, ... Es folgt daher

$$S = \int \Phi_n^* (\mathfrak{r}_1 \ldots) \Phi_n (\mathfrak{r}_1 \ldots) \sum_{k,l=1}^{N} e^{i\mathfrak{s}(\mathfrak{r}_l - \mathfrak{r}_k)} \, dV_1 dV_2 \ldots \tag{5}$$

Aus den Orthogonalitätsrelationen ergibt sich ferner:

$$S = N + \int \Phi_n^* \Phi_n \sum_{k \neq l}^{N} e^{i\mathfrak{s}(\mathfrak{r}_l - \mathfrak{r}_k)} \, dV_1 dV_2 \ldots \tag{6}$$

Bei der Integration über die Volumelemente dV_1, dV_2 usw. in den vorausgehenden Formeln ist genau genommen die Summation über die Spinvariable jedes Elektrons mit inbegriffen; wir haben sie nicht besonders angeschrieben, um die Formeln nicht unnötig zu komplizieren. Bei der Auswertung von (6) haben wir aber jetzt zu beachten, daß sich Φ_n bei Vernachlässigung der Wechselwirkung als antisymmetrische Kombination von Produkten der Eigenfunktionen einzelner Elektronen darstellen läßt, wobei jede Eigenfunktion abhängt von Orts- und Spinvariable des betreffenden Elektrons. Die Zustände numerieren wir mit s und t, die Eigenfunktionen seien $\varphi_s(\mathfrak{r}, \sigma)$, σ bedeutet die Spinvariable.

Aus (6) folgt dann (die Summationen über die Spinvariabeln werden jetzt ausführlich angeschrieben):

$$S = \sum_{s,t} \iint dV dV' \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \varphi_s^* (\mathfrak{r}, \sigma) \varphi_s (\mathfrak{r}, \sigma) \varphi_t^* (\mathfrak{r}', \sigma') \varphi_t (\mathfrak{r}', \sigma') \, e^{i\mathfrak{s}(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}')}$$

$$+ N - \sum_{s,t} \iint dV dV' \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \varphi_s^* (\mathfrak{r}, \sigma) \varphi_t (\mathfrak{r}, \sigma) \varphi_t^* (\mathfrak{r}', \sigma') \varphi_s (\mathfrak{r}', \sigma') \, e^{i\mathfrak{s}(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}')}. \tag{7}$$

Die Summationen über s und t sind hier über alle besetzten Zustände auszuführen. Durch eine einfache Umformung findet man:

$$S = \Big| \sum_t \int dV \sum_{\sigma} \varphi_t^* (\mathfrak{r}, \sigma) \varphi_t (\mathfrak{r}, \sigma) \, e^{i\mathfrak{s}\mathfrak{r}} \Big|^2 \tag{8}$$

$$+ N - \iint dV dV' \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \Big| \sum_t \varphi_t^* (\mathfrak{r}, \sigma) \varphi_t (\mathfrak{r}', \sigma') \Big|^2 e^{i\mathfrak{s}(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}')}$$

Der erste Teil der rechten Seite von (8) stellt die kohärente Streustrahlung dar, deren Amplitude durch

$$a = \sum_t \int dV \sum_{\sigma} \varphi_t^* (\mathfrak{r}, \sigma) \varphi_t (\mathfrak{r}, \sigma) \, e^{i\mathfrak{s}\mathfrak{r}} \tag{9}$$

gegeben ist. Durch Abspaltung des Spinanteils (die Spin-Bahnkopplung werde vernachlässigt) läßt sich nämlich $\varphi_t(\mathfrak{r}, \sigma)$ in der Form

$$\varphi_t (\mathfrak{r}, \sigma) = \varphi_t (\mathfrak{r}) \, \chi_t (\sigma) \tag{10}$$

schreiben und die Summation über σ in Gleichung (9) gibt jeweils den Faktor 1:

$$a = \sum_t \int dV \, \varphi_t^* (\mathfrak{r}) \, \varphi_t (\mathfrak{r}) \, e^{i\mathfrak{s}\mathfrak{r}}. \tag{11}$$

Die inkohärente Streustrahlung wird also durch

$$S_i = N - \iint dV \, dV' \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \Big| \sum_t \varphi_t^* (\mathfrak{r}, \sigma) \varphi_t (\mathfrak{r}', \sigma') \Big|^2 e^{i\mathfrak{s}(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}')} \tag{12}$$

gegeben und es kommt alles auf die Berechnung der Größe

$$G (\mathfrak{r}\mathfrak{r}', \sigma\sigma') = \sum_t \varphi_t^* (\mathfrak{r}, \sigma) \varphi_t (\mathfrak{r}', \sigma') \tag{13}$$

an. Nach Gl. (10) erhält man

$$G (\mathfrak{r}\mathfrak{r}', \sigma\sigma') = \sum_t \varphi_t^* (\mathfrak{r}) \varphi_t (\mathfrak{r}') \, \chi_t^* (\sigma) \chi_t (\sigma'). \tag{14}$$

Wegen des Pauliprinzips können wir nun annehmen, daß zwei Zustände, die sich nur durch die Spinrichtung des Elektrons unterscheiden, stets gleichzeitig besetzt sind; der Fehler, der etwa beim letzten gebundenen Elektron durch diese Annahme entsteht, ist bei Vorhandensein vieler Elektronen gering. Die Summation über t in (14) ergibt deshalb Null, wenn $\sigma \neq \sigma'$. Statt (14) kann man daher schreiben

$$G (\mathfrak{r}\mathfrak{r}', \sigma\sigma') = \delta_{\sigma\sigma'} \sum_t \varphi_t^* (\mathfrak{r}) \varphi_t (\mathfrak{r}'), \tag{15}$$

wobei die Summation jetzt nur noch über die besetzten Zustände der Bahnbewegung auszu-

führen ist und zwar ist (trotz der doppelten Besetzung) jeder besetzte Zustand nur einmal zu zählen.

Die Summe

$$\sum_t \varphi_t^*(\mathfrak{r})\,\varphi_t(\mathfrak{r}')$$

ist bei großer Elektronenanzahl nur für kleine Werte von $|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|$ merklich von Null verschieden, da sie im Grenzfall, wo die Summe über alle Zustände zu erstrecken ist, in die Diracsche Funktion $\delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')$ übergeht. Für $\mathfrak{r}=\mathfrak{r}'$ dagegen stimmt sie bis auf den Faktor 2 mit der Ladungsdichte am Punkt $\mathfrak{r}$ überein.

Thomas und Fermi setzen bekanntlich

$$\sum_t \varphi_t^*(\mathfrak{r})\,\varphi_t(\mathfrak{r}) \approx \iiint\limits_{\mathfrak{p}\leqslant\sqrt{2me\Phi(\mathfrak{r})}} \frac{dp_x\,dp_y\,dp_z}{h^3} = \frac{4\pi}{3h^3}\,[2me\Phi(\mathfrak{r})]^{3/2}. \tag{16}$$

$\Phi(\mathfrak{r})$ bedeutet das Potential am Punkte $\mathfrak{r}$. Zur Begründung von (16) wird angenommen, daß man die Elektronen im Atom praktisch als frei betrachten kann und daß sich ihre Bindung nur darin äußert, daß ihr Translationsimpuls an einer gegebenen Stelle des Raumes einen durch den Energiesatz bestimmten Betrag nicht überschreiten kann. An Stelle der Summation über t tritt also die Integration über p_x, p_y, p_z.

Es liegt nahe, Gl. (16) folgendermaßen zu verallgemeinern:

$$\sum_t \varphi_t^*(\mathfrak{r})\,\varphi_t(\mathfrak{r}') = \iiint\limits_{\mathfrak{p}\leqslant\sqrt{2me\Phi\left(\frac{\mathfrak{r}+\mathfrak{r}'}{2}\right)}} \frac{dp_x\,dp_y\,dp_z}{h^3}\cdot e^{\frac{2\pi i}{h}\mathfrak{p}(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')} \tag{17}$$

Als Eigenfunktionen sind die der freien Translation eingesetzt, die Summation über t wird wieder ersetzt durch eine Integration über p_x, p_y, p_z, der Höchstwert des Impulses wird aus $\frac{\mathfrak{r}+\mathfrak{r}'}{2}$ berechnet.

Die Berechnung der Streustrahlung ist nun sehr einfach; durch Einsetzen von (17) in (12) erhält man, wenn man gleichzeitig $\frac{\mathfrak{r}+\mathfrak{r}'}{2}=\mathfrak{r}_1$; $\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'=\mathfrak{r}_2$ setzt:

$$S_i = N - 2\iint dV_1\,dV_2\,e^{i\mathfrak{s}\mathfrak{r}_2} \iint\limits_{\mathfrak{p},\mathfrak{p}'\leqslant\sqrt{2me\Phi(\mathfrak{r}_1)}} \frac{dp_x\,dp_y\,dp_z\,dp'_x\,dp'_y\,dp'_z}{h^6}\cdot e^{\frac{2\pi i}{h}(\mathfrak{p}-\mathfrak{p}')\mathfrak{r}_2}. \tag{18}$$

Der Faktor 2 rührt von der Summation über σ her. Die Integration über $\mathfrak{r}_2$ läßt sich ausführen und ergibt die Diracsche δ-Funktion der Variablen $\mathfrak{p}=\mathfrak{p}'+\frac{\mathfrak{s}\,h}{2\pi}$, multipliziert mit h^3. Das bedeutet physikalisch, daß beim Streuprozeß die Impulsänderung des Elektrons entgegengesetzt gleich ist der des Lichtquants. Dies folgt auch unmittelbar aus der Annahme freier Elektronen.

Aus (18) wird:

$$S_i = N - 2\int dV_1 \iint\limits_{\mathfrak{p},\mathfrak{p}'\leqslant\sqrt{2me\Phi(\mathfrak{r}_1)}} \frac{dp_x\,dp_y\,dp_z\,dp'_x\,dp'_y\,dp'_z}{h^3}\,\delta\left(\mathfrak{p}-\mathfrak{p}'+\frac{\mathfrak{s}\,h}{2\pi}\right). \tag{19}$$

Das sechsfache Integral auf der rechten Seite ist anschaulich das gemeinsame Volumen zweier Kugeln vom Radius $p_0=\sqrt{2me\Phi(\mathfrak{r}_1)}$, deren Mittelpunkte die Strecke $\frac{|\mathfrak{s}|\,h}{2\pi}$ voneinander entfernt sind. Es folgt daher

$$S_i = N - \frac{8\pi}{3}\int dV_1\left(p_0-\frac{|\mathfrak{s}|\,h}{4\pi}\right)^2\left(p_0+\frac{|\mathfrak{s}|\,h}{8\pi}\right)\frac{1}{h^3}, \tag{20}$$

wobei das Integral rechts nur über die Raumgebiete zu erstrecken ist, für die

$$p_0-\frac{|\mathfrak{s}|\,h}{4\pi} > 0;$$

d. h.

$$S_i = N - \frac{32\pi^2}{3}\int\limits_0^{\varrho} r_1^2\,dr_1\left(p_0-\frac{s\,h}{4\pi}\right)^2\left(p_0+\frac{s\,h}{8\pi}\right)\frac{1}{h^3}, \tag{21}$$

wobei

$$\sqrt{2me\Phi(\varrho)} = \frac{s\,h}{4\pi}.$$

Um die Abhängigkeit dieses Integrals von der Ordnungszahl des betrachteten Atoms zu studieren, setzen wir nach Thomas und Fermi:

$$r_1\cdot N^{1/3}=x;\ \Phi(r_1)=N^{4/3}\cdot F(x);\ s=N^{1/3}s_0, \tag{22}$$

und es folgt:

$$S_i = N\left[1-\frac{32\pi^2}{3}\int\limits_0^{x_0}dx\,x^2\left(\sqrt{2me\,F(x)}-\frac{s_0\,h}{4\pi}\right)^2\left(\sqrt{2me\,F(x)}+\frac{s_0\,h}{8\pi}\right)\right], \tag{23}$$

wobei

$$\sqrt{2me\,F(x_0)} = \frac{s_0\,h}{4\pi}.$$

Die Funktion $F(x)$ ist bei Thomas und Fermi (l. c.) tabuliert. Die inkohärente Streustrahlung hat nach (23) bis auf den Faktor N stets die gleiche Form der Abhängigkeit von $s_0 = s \cdot N^{-1/3}$. Tabuliert man die Funktion $S_i(s_0)$ nach Gl. (23), so gewinnt man daher die inkohärente Streustrahlung für sämtliche Atome. Es ist interessant, daß die inkohärente Strahlung von $s \cdot N^{-1/3}$ abhängt, während die kohärente bekanntlich von $s \cdot N^{-1/3}$ abhängt. Dieser Umstand zeigt deutlich, daß die inkohärente Streustrahlung im Gegensatz zur kohärenten nicht durch die Ladungsdichte allein bestimmt ist.

Die numerische Auswertung der Gl. (23) wird in einer folgenden Note von Herrn Bewilogua durchgeführt werden.

Die Gültigkeitsgrenzen der Gl. (23) sind etwa folgende: Für sehr kleine Kernladungen versagt Gl. (23), insbesondere wäre beim Wasserstoffatom die Thomas-Fermi-Methode eine sehr schlechte Approximation. Aber auch für sehr schwere Atome ist Gl. (23) kaum anwendbar, da in den praktisch vorkommenden Fällen die Energie des einfallenden Lichtquants dort nicht mehr groß ist gegen die Ionisierungsarbeit der K-Schale. Andererseits ist bei schweren Atomen die inkohärente Strahlung sehr schwach im Vergleich zur kohärenten, so daß erhebliche Fehler in Gl. (23) sich nur wenig bemerkbar machen.

(Eingegangen 9. Juli 1931.)

Über die inkohärente Streuung der Röntgenstrahlen.

Von L. Bewilogua.

Die in der vorhergehenden Arbeit von Heisenberg[1]) entwickelte Theorie gestattet es, aus einer einzigen Kurve oder Tabelle für alle Atome — unter den dort angegebenen Voraussetzungen — die Winkelverteilung der inkohärent gestreuten Strahlung zu entnehmen, wenn man nur für die Abszisse und Ordinate die dem betreffenden Atom entsprechenden Werte wählt. Damit ist es möglich, zusammen mit der bekannten allgemein gültigen Kurve für die kohärente Streustrahlung[2]), die Gesamtstrahlung eines Einzelatoms anzugeben. Von besonderer Bedeutung ist diese Kenntnis für die Auswertung der Winkelabhängigkeit der an Gasen und Dämpfen gestreuten Röntgenstrahlung, die bei mehratomigen Molekeln zur interferometrischen Abstandsbestimmung in der Molekel nach dem Debyeschen Verfahren[1]) und bei einatomigen Molekeln zur Ermittlung der Ladungsverteilung im Atom[2]) führt. Ebenso ist sie unerläßlich für die Diskussion der bei der Kristallreflexion auftretenden diffusen Streustrahlung[3]).

1. Es ist für die numerische Rechnung bequem, die von Heisenberg angegebene Schlußformel

$$S_i = N\left[1 - \frac{32\pi^2}{3}\int_0^{x_0}\frac{dx}{h^3}\,x^2\left(\sqrt{2me\,F(x)} - \frac{s_0\cdot h}{4\pi}\right)^2 \left(\sqrt{2me\,F(x)} + \frac{s_0\cdot h}{8\pi}\right)\right]$$

etwas anders zu schreiben, indem man von der von Fermi[4]) angegebenen dimensionslosen Schreibweise Gebrauch macht, genau wie das Debye[5]) für die Darstellung der kohärenten Strahlung getan hat. Man mißt alle Längen in Einheiten der für das Atom mit der Elektronenzahl Z charakteristischen Länge $a = \frac{0{,}47}{Z^{1/3}}$ Å und die Potentiale in Einheiten des Grundpotentials $e \cdot Z/a$. Nach Fermi gilt dann $\xi = \frac{x}{a}\cdot N^{1/3}$; $\frac{F(x)}{F_0} = \frac{\varphi(\xi)}{\xi}$; $\varphi(\xi)$ ist bei Fermi tabelliert. Die Gleichung lautet dann:

$$S_i = Z\left[1 - \int_0^{\xi_0}\xi^2\,d\xi\left(\left(\frac{\varphi(\xi)}{\xi}\right)^{1/2} - v\right)^2\left(\left(\frac{\varphi(\xi)}{\xi}\right)^{1/2} + \frac{1}{2}v\right)\right]$$

wo $v = \frac{ks\cdot a}{(6\pi Z)^{1/3}}$[6]), unter Einsetzung des bekannten Wertes von a ergibt das $v = ks\cdot 0{,}176/Z^{1/3} = ksb$, wo jetzt b die für die inkohärente Streuung

1) W. Heisenberg, Physik. Zeitschr. **32**, 737, 1931.

2) P. Debye, Physik. Zeitschr. **31**, 419, 1930.

1) P. Debye, Physik. Zeitschr. **28**, 315, 1927; P. Debye, L. Bewilogua, F. Ehrhardt, Physik. Zeitschr. **30**, 84, 1929, Sächs. Akad. Ber. **81**, 29, 1929, P. Debye, Physik. Zeitschr. **30**, 524, 1929; **31**, 142, 348 u. 419, 1930, Zeitschr. f. Elektrochem. **36**, 612, 1930; Proc. Phys. Soc. London **42**, 340, 1930; H. Gajewski, Physik. Zeitschr. **32**, 219, 1931; L. Bewilogua, Physik. Zeitschr. **32**, 114 u. 265, 1931.

2) Vgl. dazu E. O. Wollan, Phys. Rev. **38**, 15, 1931.

3) Vgl. dazu Y. H. Woo, Phys. Rev. **38**, 6, 1931.

4) E. Fermi, Leipziger Vorträge 1928, S. 95.

5) P. Debye, Physik. Zeitschr. **31**, 419, 1930.

6) Heisenberg benutzt die Wallersche Schreibweise $s = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\frac{\vartheta}{2}$, während s bei Debye die Winkelvariable $2\sin\frac{\vartheta}{2}$ allein bedeutet. In unserer Formel bedeutet entsprechend ks $\left(\text{mit } k = \frac{2\pi}{\lambda}\right)$ das gleiche wie s bei Heisenberg. (ϑ ist der Winkel zwischen primärem und gestreutem Strahl.)

charakteristische Länge ist. ξ_0 bestimmt sich aus der Gleichung $\left(\frac{\varphi(\xi_0)}{\xi_0}\right)^{1/2} - v = 0$.

Die Werte S der Klammer sind für verschiedene v-Werte ausgerechnet und in Tab. I zusammengestellt worden. Für ein Atom der Elektronenzahl Z kann man die inkohärente Streuintensität als Funktion von $\sin\frac{\vartheta}{2}$ entnehmen, wenn man die angegebenen S-Werte mit Z multipliziert und in der Winkelvariablen $v = ksb$ den entsprechenden b-Wert einsetzt. Daß die Winkelvariable nicht, wie bei der kohärenten Strahlung, von $1/Z^{1/3}$, sondern von $1/Z^{1/4}$ abhängt, sei hier nochmals betont.

In der Tab. II haben wir für die kohärente Strahlung die von Debye[1]) als Kurve angegebene allgemeine Streufunktion numerisch angegeben, um ihre Anwendung zu erleichtern.

Tabelle I.

$v = ksb$	S
0,05	0,319
0,1	0,486
0,2	0,674
0,3	0,776
0,4	0,839
0,5	0,880
0,6	0,909
0,7	0,929
0,8	0,944
0,9	0,954
1,0	0,963

Tabelle II.

$u = ksa$	Φ	Φ^2	$u = ksa$	Φ	Φ^2
0,00	1,000	1,000	1,71	0,284	0,081
0,16	0,922	0,850	1,86	0,264	0,067
0,31	0,796	0,634	2,02	0,240	0,058
0,47	0,684	0,468	2,17	0,224	0,050
0,62	0,589	0,347	2,33	0,205	0,042
0,78	0,522	0,272	2,48	0,189	0,036
0,93	0,469	0,220	2,64	0,175	0,031
1,09	0,422	0,178	2,80	0,167	0,028
1,24	0,378	0,143	2,95	0,156	0,024
1,40	0,342	0,117	3,11	0,147	0,022
1,55	0,309	0,096			

Wir haben die von Bragg und West[2]) für Zäsium veröffentlichte Tabelle auf die Variable $u = ksa$ und auf den Wert 1 für die Amplitude Φ bei $u = 0$ umgerechnet und auch die Intensität Φ^2 mit angegeben. In bekannter Weise muß man, um die Amplitude ψ, bzw. die Intensität ψ^2 der von einem Atom mit der Elektronenzahl Z kohärent gestreuten Strahlung zu erhalten, mit Z bzw. Z^2 multiplizieren und den richtigen Wert a einsetzen.

1) P. Debye, Physik. Zeitschr. **31**, 419, 1930.
2) W. L. Bragg und J. West, Zeitschr. Kristallogr. 69, 118, 1928.

2. Um die Brauchbarkeit der Thomas-Fermi-Näherung zu zeigen, ist für Argon, bei dem alle Voraussetzungen der Theorie erfüllt sind, in den Fig. 1, 2 und 3 die inkohärente, kohärente und totale Streuintensität, wie sie von Waller und Hartree berechnet wurde[1]), verglichen mit der aus den oben angegebenen

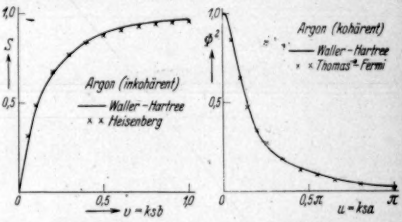


Fig. 1.

Fig. 2.

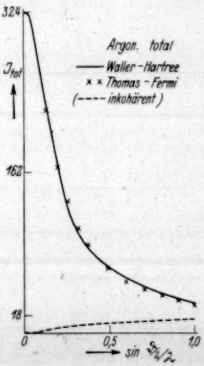


Fig. 3.

Tabellen berechneten. Die W.-H.-Kurve ist jeweils ausgezogen, während die Th.-F.-Werte durch Kreuze angegeben sind. Zur Orientierung sei bemerkt, daß für die inkohärente Strahlung $v = 0{,}21$ dem Winkel $\vartheta = 180^0$ für $\lambda = 1{,}54$ Å (Cu-K_α-Str.); $v = 0{,}46$ für $\lambda = 0{,}71$ Å (M_0-K_α) entspricht; für die kohärente $u = 0{,}47\,\pi$ dem $\vartheta = 180^0$ für $\lambda = 1{,}54$ Å; $u = \pi$ für $\lambda = 0{,}71$ Å.

Man sieht, daß die Übereinstimmung recht gut ist. Für die kohärente Strahlung ist das schon öfters festgestellt worden[2]). Für die inkohärente Strahlung haben die Abweichungen praktisch gar keine Bedeutung, weil sie an

1) Die Zahlenwerte sind angegeben bei G. Herzog, Zeitschr. f. Phys. **69**, 207, 1931.
2) W. L. Bragg und J. West, Zeitschr. Kristallogr. **69**, 118, 1928; P. Debye, Physik. Zeitschr. **31**, 419, 1930; L. Bewilogua, ebenda **32**, 265, 1931; R. W. James und G. W. Brindley, Phil. Mag. **12**, 81, 1931.

Stellen liegen, wo der Anteil der inkohärenten Strahlung an der Gesamtintensität noch sehr klein ist (z. B. ist die Abweichung 10 Proz. an einer Stelle, wo die inkohärente Streuung 6 Proz. der Gesamtstreuung ist).

Wir haben den Vergleich für Argon durchgeführt, weil hier alle Voraussetzungen der Theorie erfüllt sind. Die Grenzen der Anwendbarkeit der generellen Streukurve für den inkohärenten Teil sind von Heisenberg[1]) diskutiert worden. Die gleichen Überlegungen gelten auch für den kohärenten Anteil und damit für die Gesamtstreuintensität. Man kann also sagen, daß diese durch die Thomas-Fermi-Näherung in einem mittleren Gebiet gut wiedergegeben wird, das nach schweren Atomen hin zwar nicht prinzipiell, aber doch praktisch begrenzt ist; denn da die gewöhnlich verwandten Röntgenfrequenzen bei sehr schweren Atomen nicht mehr groß sind gegen die Absorptionsfrequenzen der K- und L-Elektronen, hängt die Streukurve nicht mehr allein von $\sin\frac{\vartheta}{2}$, sondern auch noch von λ selbst ab. Wie Heisenberg hervorgehoben hat, ist das für die inkohärente Strahlung praktisch ohne Bedeutung, da diese bei schweren Atomen stark zurücktritt. Für den kohärenten Anteil wird aber die Abweichung schon recht beträchtlich sein, so daß man in diesen Fällen die Tabellen nicht mehr ohne weiteres benutzen kann[2]). Nach der Seite der leichten Atome hin wird der Anwendungsbereich dadurch beschränkt, daß die Thomas-Fermi-Näherung die Ladungsverteilung nicht mehr gut darstellt und man hier eine bessere Näherung, etwa die Hartreesche verwenden muß. Wie Heisenberg bei der inkohärenten Strahlung betont hat, gilt das besonders für H und He. Für den kohärenten Anteil sind aber auch noch bei Ne die Abweichungen beträchtlich (vgl. auch z. B. die Kurve für das C-Atom[3])). Der inkohärente Teil hingegen wird auch bei Ne für die Winkel, wo er Einfluß auf die Gesamtintensität hat, recht gut wiedergegeben. Das erklärt sich so, daß die inkohärente Intensität, die man $S_i = Z(1 - f(\nu))$ schreiben kann, nur zu einem Teil von der Ladungsverteilung ν abhängt, während die ganze kohärente Intensität ($I_{\text{koh}} = Z^2 \cdot \Phi^2(\nu)$) von dieser abhängig ist. Es werden sich deshalb erhebliche Fehler in der Ladungsdichte bei der inkohärenten Strahlung wesentlich weniger bemerkbar machen.

Für die kohärente Intensität hat dieses Versagen der generellen Kurve praktisch keine Bedeutung, weil in den Tabellen von James und Brindley[1]) für alle leichten Atome die Hartree-Werte zur Verfügung stehen. Für die inkohärente Streustrahlung ist eine solche Zusammenstellung bisher noch nicht vorhanden, es ist dies aber auch kaum nötig. Denn nach Debye kann man sich leicht eine gute Darstellung der inkohärenten Intensität beschaffen, wenn man die Streuung ausrechnet für den Fall, daß man die Elektronenverteilung durch Wasserstoffeigenfunktionen annähert (die Abschirmungszahlen kann man dabei der Arbeit von James und Brindley[2]) oder bei Slater[3]) entnehmen). Die numerische Rechnung ist dann sehr bequem. Nach dieser Methode ist die Streuung des C- und O-Atoms berechnet worden. Der kohärente Teil stimmt gut überein mit den Hartree-Werten. Für die inkohärente Streuung erhält man Werte, die mit geringen Abweichungen auch durch die generelle Formel dargestellt werden. Man kann also die Heisenbergsche Darstellung sicher bis zu $Z = 6$ herab benutzen.

Für hohe Frequenzen muß man den inkohärenten Anteil noch mit einem Faktor multiplizieren, der den Relativitätseffekten Rechnung trägt. Er wurde von Dirac[4]) bzw. für sehr kleine Wellenlängen von Klein und Nishina[5]) angegeben. Er lautet für die praktisch verwandten Wellenlängen:

$$F = [1 + a(1 - \cos\vartheta)]^{-3},\ a = \frac{h\nu}{mc^2};$$

oder anders geschrieben:

$$\left(1 + 2\frac{h}{mc}\frac{\sin^2\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}\right)^{-3}.$$

Dieser Ausdruck ist unabhängig vom streuenden Atom und von der Ladungsverteilung, aus der die unkorrigierte Streukurve gewonnen wurde. In allen Fällen ergibt er eine Verminderung der Intensität, z. B. ist der Faktor für Cu-Strahlung unter 180° 0,91, für Mo-Strahlung an der gleichen Stelle 0,82.

3. Zur Prüfung der Theorie an der Erfahrung liegen bisher nur wenige Messungen des atomaren Streuverlaufes vor. Erst neuerdings hat Wollan[6]) Messungen an H_2, He, O_2, Ne und Ar veröffentlicht, die man insofern absolute nennen kann, als er sie auf das Streuvermögen des H_2

1) W. Heisenberg, l. c.

2) Vgl. dazu die Experimente von R. W. G. Wyckoff an Ni-Kristallen, Phys. Rev. **36**, 1116, 1930.

3) L. Bewilogua, Physik. Zeitschr. **32**, 265, 1931.

1) R. W. James und G. W. Brindley, Phil. Mag. **12**, 81, 1931.

2) R. W. James und G. W. Brindley, Phil. Mag. **12**, 81, 1931.

3) J. C. Slater, Phys. Rev. **36**, 57, 1930.

4) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **111**, 405, 1926.

5) O. Klein und J. Nishina, Nature **122**, 398, 1928; Zeitschr. f. Phys. **52**, 853, 1928.

6) E. O. Wollan, Phys. Rev. **37**, 862, 1931.

bezieht, dessen Absolutwert er aus der Theorie entnimmt. H_2 und He sind für die Anwendung der Theorie ungeeignet, wie wir gesehen haben. In den Fig. 4 und 5 sind seine Beobachtungen an Ar und Ne mit der Theorie verglichen. Der allgemeine Kurvenverlauf ist dabei gut wiedergegeben, die Absolutwerte der Beobachtungen an Ar liegen aber durchweg höher als die theoretischen Werte. Die beste Wiedergabe der Ergebnisse erhält man, wenn man die Beobachtungen

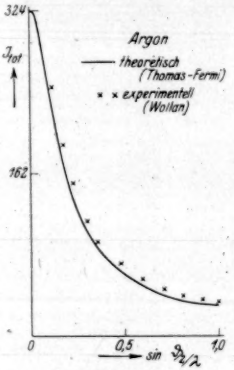


Fig. 4.

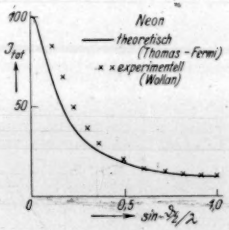


Fig. 5.

um 10 Proz. verkleinert. Das ist an sich möglich, da die Bezugsmessungen an H_2, die den Absolutwert festlegen, nicht streng monochromatisch durchgeführt werden konnten und damit mit einem größeren Fehler behaftet sind[1]). Bei Ne kann man durch einen Faktor immer nur einen Teil der Kurve zur besseren Übereinstimmung bringen, was insofern verständlich ist, als bei Ne Thomas-Fermi schon keine gute Näherung mehr ist für den kohärenten Anteil. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei einem Vergleich mit der Waller-Hartree-Theorie, wie ihn ganz kürzlich Herzog[1]) durchgeführt hat. Die Übereinstimmung ist dort auch nicht wesentlich besser. Eine Entscheidung darüber, welche Theorie die Erfahrungen besser darstellt, würde nur möglich sein an Hand von wirklich absoluten Messungen, die aber mit außerordentlichen Schwierigkeiten verbunden sind[2]). In diesem Zusammenhang darf vielleicht noch auf die Experimente von Barett[3]) an H_2, He und Ar und ihre Deutung durch Woo[4]) hingewiesen werden mit Hilfe der Comptonschen[5]) Theorie. Trotzdem diese Theorie für die inkohärente Strahlung nur eine grobe Näherung darstellt — worauf schon Herzog[6]) ausführlich hingewiesen hat —, erhält er doch eine sehr gute Wiedergabe der Erfahrungen. Das liegt daran, daß keine absoluten Werte vorliegen. Durch Gleichsetzen in einem willkürlichen Punkt kann immer eine bessere Übereinstimmung vorgetäuscht werden[7]). Dazu kommt, daß Barett nur unter großen sin ϑ/λ-Werten beobachtet hat. Er ist deshalb in einem Gebiet, wo er überwiegend Comptonstreuung hat, die sich zudem nur noch sehr langsam mit dem Winkel ändert, da sie nahezu ihren Grenzwert erreicht hat, der von allen Theorien zu Z erhalten wird.

Weiterhin hat Herzog[8])[9]) relative Messungen an Ar gemacht, die er selbst mit der Waller-Hartree-Theorie in guter Übereinstimmung findet, die also nach dem in 2 Bemerkten auch durch die hier betrachtete Theorie gut wiedergegeben werden.

Mit Hilfe der in 1 angegebenen Tabellen ist man also in der Lage, mit hinreichender Genauigkeit die Gesamtstreuintensität eines Einzel-

1) Die Verhältnisse würden günstiger liegen, wenn man statt auf H_2 auf ein schweres Gas bezieht.

1) G. Herzog, Zeitschr. f. Phys. **70**, 610, 1931.
2) Die Verhältnisse würden günstiger liegen, wenn man statt auf H_2 auf ein schweres Gas bezieht.
3) C. S. Barett, Phys. Rev. **32**, 22, 1928.
4) Y. H. Woo, Proc. Nat. Ac. **16**, 814, 1930.
5) A. H. Compton, Phys. Rev. **35**, 925, 1930.
6) G. Herzog, Zeitschr. f. Phys. **69**, 207, 1931.
7) Setzt man in einem ausgesprochenen Interferenzmaximum Theorie und Experiment gleich, so ist, wenn alle Korrektionen ausgeführt sind (vgl. Absatz 4), der Absolutwert der Kurve recht genau bekannt.
8) G. Herzog, Zeitschr. f. Phys. **69**, 207, 1931.
9) Es sei erlaubt, an dieser Stelle einige Bemerkungen zur Herzogschen Versuchsanordnung zu machen. Die Verwendung höherer Drucke bedingt wegen der Absorption in den meisten Fällen keine starke Verkürzung der Belichtungszeiten (im Falle des Ar beim Optimaldruck von etwa 2,5 Atm. etwa 30 Proz.). Dem stehen aber, durch die Komplikation der Apparatur bedingt, folgende Nachteile entgegen: 1. Die Schwärzung ist nicht kontinuierlich (Messung von 10 zu 10 Graden), d. h. größere Fehlermöglichkeiten bei der Intensitätsmessung. Außerdem nur für einatomige Gase verwendbar. 2. Das strahlende Volumen ist nach verschiedenen Winkeln verschieden. 3. Bei nicht monochromatischem Betrieb wird durch Erhöhung der Absorption die Gefahr der Verzerrung des Streuverlaufs durch harte Bremsstrahlung größer.

atoms als Funktion des Winkels aufzutragen und damit nach der Debyeschen Theorie[1]) auch die Streuung jeder Molekel, deren Struktur bekannt ist, wenn man von dem schon öfter diskutierten[1])[2]) Einfluß der Bindungselektronen absieht. Um den Einfluß der inkohärenten Strahlung in jedem Falle abzuschätzen, kann man die Faustregel benutzen, daß inkohärenter und kohärenter Anteil etwa an der Stelle gleich sind, wo $\Phi^2 = \frac{1}{Z}$ (denn $I_{koh} = Z^2 \cdot \Phi^2$; $I_{inkoh} = Z \cdot S$; $S \sim 1$ bei großen Winkeln).

4. Als praktische Anwendung soll an zwei Beispielen der Einfluß der inkohärent gestreuten Strahlung auf die Interferenzbilder mehratomiger Molekeln demonstriert werden.

Wir behandeln einmal den Fall des CCl_4[3]) (Fig. 6), wo der Einfluß der Comptonstreuung wegen der Schwere der Atome verhältnismäßig klein ist. Die inkohärente Strahlung bedingt eine Erhöhung der Gesamtintensität, die bei Cu-K_α-Strahlung unter 180 Grad $\left(\frac{x}{\pi} = 7{,}8\right)$ etwa 30 Proz. beträgt[3]). Das erklärt, wenigstens zum größten Teil, die Tatsache, daß die theoretischen, nur mit kohärenter Strahlung berechneten Kurven, steiler abfallen als die experimentell gewonnenen. Die Lage der Maxima wird hierbei fast gar nicht beeinflußt; nur das dritte Maximum wird etwas nach größeren Winkeln, d. h. in unserer üblichen

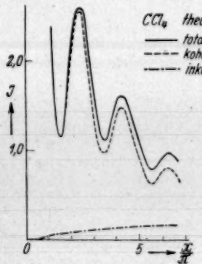


Fig. 6.

Darstellung[4]) nach größeren x/π-Werten verschoben. Für die praktische Abstandsbestimmung kann diese Änderung um etwa $^1/_2$ Proz. noch nichts sagen, weil ein anderer Einfluß auf die Interferenzen im entgegengesetzten Sinn wirkt, nämlich die Verwaschung der Interferenzen durch die Schwingungen der Atome in der Molekel. Die eingehende Diskussion im Falle von CCl_4 hat eine sehr genaue Wiedergabe der Beobachtungen ergeben, insbesondere wird das Verhältnis der Intensität im Maximum zu der im Minimum sehr gut wiedergegeben. Es soll in Kürze darüber, zusammen mit der Darstellung der auf inkohärente Strahlung und Atomschwingungen korrigierten Kurven von $CHCl_3$, CH_2Cl_2 und CH_3Cl, in dieser Zeitschrift berichtet werden.

In Fig. 7 ist die bei Benzol theoretisch zu erwartende Intensitätsverteilung dargestellt. Hier

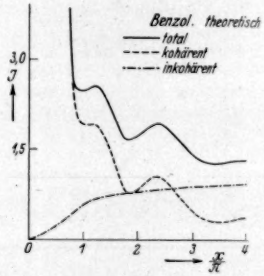


Fig. 7.

ist der Anteil der Comptonstreuung schon sehr viel beträchtlicher. Für Cu-K_α-Strahlung beträgt der inkohärente Anteil unter 100 Grad $\left(\frac{x}{\pi} = 2{,}8\right)$ schon etwa 60 Proz., unter 180 Grad $\left(\frac{x}{\pi} = 3{,}7\right)$ 75 Proz. Auch das entspricht den Beobachtungen. Weiterhin bewirkt die inkohärente Strahlung, daß die Maxima besser ausgeprägt werden und daß beim zweiten Maximum eine kleine Verschiebung nach größeren Winkeln eintritt. Auch in diesem Falle muß natürlich auf die Atombewegung korrigiert werden. Darüber und über einige beim Benzol auftretende Besonderheiten wird demnächst Herr Kaiser berichten.

Abschließend kann man sagen, daß der Einfluß der inkohärenten Strahlung auf die Abstandsmessung klein ist, daß aber ein wichtiger Zug der Beobachtungen, der flachere Abfall der Kurven bei größeren Winkeln, zumal bei den leichten Atomen erst durch Betrachtung der inkohärenten Strahlung richtig wiedergegeben wird. Die von Heisenberg entwickelte Theorie gestattet es, diese vollständige Darstellung der Beobachtungen in sehr bequemer Weise zu geben.

Herrn Prof. Dr. P. Debye sei für die Anregung und Förderung dieser Arbeit bestens gedankt.

(Eingegangen 17. August 1931.)

1) P. Debye, Physik. Zeitschr. **28**, 135, 1927; **31**, 419, 1930.

2) L. Bewilogua, Physik. Zeitschr. **32**, 265, 1931.

3) Das ist so zu verstehen, daß man den Prozentsatz gegen den Untergrund annimmt, da durch Bestimmung gerade an einem Extremum die Verhältnisse verzerrt würden.

4) Vgl. P. Debye, Physik. Zeitschr. **31**, 419, 1930; L. Bewilogua, ebenda **32**, 265, 1931.

Das quantitative Grenzgesetz der Viskosität starker binärer Elektrolyte[1]).

Von H. Falkenhagen[2]).

Kürzlich konnte gezeigt werden, daß die interionische Theorie in der Lage ist, eine von amerikanischer Seite aufgefundene merkwürdige Abhängigkeit der inneren Reibung von der Konzentration richtig zu deuten. Diese Theorie wurde zunächst nur für den Spezialfall binärer Elektrolyte mit Ionen gleicher Beweglichkeit ausgearbeitet. In dieser Notiz wollen wir die Rechnungen verallgemeinern und das quantitative Grenzgesetz der Viskosität starker einfacher binärer Elektrolyte ableiten. Wir stellen zunächst der Übersicht halber eine Disposition unserer Abhandlung voran.

Inhaltsübersicht.

§ 1. Einleitende Bemerkungen.
§ 2. Die allgemeinen Grundgleichungen nichtstationärer Vorgänge in starken elektrolytischen Lösungen.
§ 3. Die allgemeinen Differentialgleichungen für das Problem der inneren Reibung in starken Elektrolyten.
§ 4. Die partiellen Differentialgleichungen des Viskositätsproblems im Falle einfacher Elektrolyte.
§ 5. Die Abhängigkeit der Lösung von den Winkeln ϑ und φ.
§ 6. Die Differentialgleichungen für die $R_{ik}(r)$.
§ 7. Behandlung des homogenen Gleichungssystems.
§ 8. Speziallösung des inhomogenen Gleichungssystems.
§ 9. Gesamtlösung und Reihenentwicklung.
§ 10. Berechnung der zusätzlichen elektrischen Dichte um das hervorgehobene Ion, die als Folge des Geschwindigkeitsgradienten auftritt.
§ 11. Berechnung des Zusatzkoeffizienten der inneren Reibung.
§ 12. Diskussion des Grenzgesetzes der Viskosität an speziellen Beispielen.

§ 1. Einleitende Bemerkungen.

Die Experimentalarbeiten von Jones und Dole[3]) gaben mir kürzlich die Anregung zu einer theoretischen Studie des Problems der inneren Reibung starker Elektrolyte vom Standpunkt der neueren elektrostatischen Theorie[4]). Für letztere ist bekanntlich die Ionenwolke charakteristisch, welche jedes Ion umgibt und deren Gesamtladung der des Zentralions entgegengesetzt gleich ist. Diese Bindung von z. B. negativen Ionen an das positive Zentralion ist eine Folge der interionischen Coulombschen Kräfte und der statistischen Interpretation im Sinne des Maxwell-Boltzmannschen Prinzips. Die Ionenatmosphäre besitzt eine bestimmte Dicke und benötigt zur Ausbildung oder Vernichtung eine Zeit, die man die Relaxationszeit nennt. Diese charakteristische Länge und Zeit hängen in bestimmter Weise von der Konzentration, der Wertigkeit der Ionen, der Temperatur und der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels ab; die Relaxationszeit selbst ist außerdem noch eine Funktion der Ionenbeweglichkeiten.

Die Eigenschaften der Ionenatmosphäre sind für die thermodynamischen reversiblen Erscheinungen und die irreversiblen Leitfähigkeitsvorgänge von großer Bedeutung; ja es gelang sogar, Erscheinungen wie die der Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstanten theoretisch vorauszusagen, die dann später experimentell bestätigt wurden[5]). Überdies gestatten es diese Besonderheiten, die der Ionenwolke eigentümlich sind, den irreversiblen Vorgang der inneren Reibung starker Elektrolyte im Gebiete verdünnter Lösungen quantitativ zu erfassen. Man kann leicht schon anschaulich erkennen, weshalb eine solche positive Viskosität als Folge der interionischen Wirkungen auftreten muß[6]). Bei Annahme eines linearen Geschwindigkeitsgefälles wird nämlich die ursprünglich zentralsymmetrische Ladungsdichte in der Wolke abgeändert. Teilt man die Kugeloberfläche in vier gleich große Flächen, so zeigen jetzt je zwei angrenzende Flächen entgegengesetzte zusätzliche Ladungsverteilungen (vgl. Fig. 1). Das Zentralion ist hierin als positiv angenommen und die Ladungsdichte in der Ionenwolke ist ursprünglich negativ. Die Pfeile in der Fig. 1 geben die verschiedenen Geschwindigkeiten in der Wolke an, die parallel der x-Achse gerichtet sein mögen. Diese Geschwindigkeiten sind dabei auf das als ruhend angenommene Zentralion bezogen, da es

---

1) Vorgetragen in der 81. „Meeting of the American Chemical Society" in Indianapolis, U. S. A., am 1. April 1931.

2) Research Fellow of the Rockefeller Foundation.

3) Gr. Jones und M. Dole, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 2950, 1929.

4) H. Falkenhagen und M. Dole, Zeitschr. f. phys. Chem. B. **6**, 159, 1929; Physik. Zeitschr. **30**, 611, 1929.

5) Zur näheren Orientierung siehe z. B. H. Falkenhagen, „Moderne Theorien der Ionisation" im Chemiker-Kalender III, 346—362, 1931, oder die in Kürze erscheinende Monographie über Elektrolyte.

6) Näheres s. H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **32**, 365, 1931, oder auch Zeitschr. f. Phys. Chem. B. **13**, 93, 1931.

nur auf die Relativgeschwindigkeiten in der Wolke gegenüber dem Zentralion ankommt[1]). Der Geschwindigkeitsgradient ist in der Fig. 1 parallel z gerichtet. Man sieht leicht ein, daß die zusätzliche Ladungsdichte beispielsweise im linken oberen Quadranten positiv sein muß; denn hier kommen die negativen Ladungen der Atmosphäre aus Bezirken, die ursprünglich eine kleinere Ladungsdichte besaßen; zufolge der endlichen Relaxationszeit muß daher hier ein Überschuß an positiver Ladung

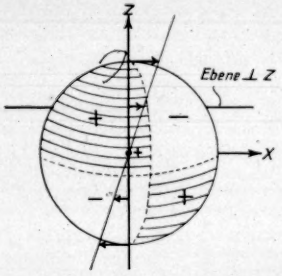


Fig. 1.

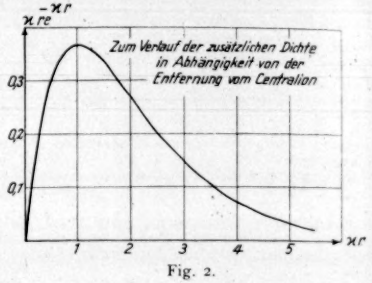


Fig. 2.

vorhanden sein. In entsprechender Weise überlegt man leicht die Ladungsverteilung in den drei übrigen Quadranten. Die zusätzliche Ladungsdichte in der Wolke ist einer bestimmten zonalen Kugelfunktion zweiter Ordnung S proportional. Führen wir Polarkoordinaten ein gemäß

$$\begin{aligned} x &= r \sin\vartheta \cos\varphi \\ y &= r \sin\vartheta \sin\varphi \\ z &= r \cos\vartheta , \end{aligned} \tag{1}$$

so kann die zusätzliche Ladungsdichte um das Ion (1), welche wir Π_1 nennen, gesetzt werden

$$\Pi_1 = S(\vartheta, \varphi)\, R(r). \tag{2}$$

Hierin ist S die eben erwähnte Kugelfunktion, welche der Fig. 1 entspricht und die Form hat:

$$S = -3 \sin\vartheta \cos\vartheta \cos\varphi. \tag{3}$$

Für den Spezialfall einfacher Elektrolyte mit Ionen gleicher Beweglichkeit, der in den früheren Arbeiten behandelt wurde[2]), ist die Entfernungsfunktion

$$R = \frac{e}{u} \frac{r e^{-\varkappa r} \varkappa^2}{96\pi k T} \tilde{b}. \tag{4}$$

Hierin bedeuten e die positive Ladung des Zentralions (1), r die Entfernung vom Zentralion, T die absolute Temperatur, $\tilde{b}$ den Geschwindigkeitsgradienten, k die Boltzmannsche Konstante und $\frac{1}{\varkappa}$ die Dicke der Ionenwolke, welche für diesen Spezialfall gesetzt werden kann

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{2{,}81 \times 10^{-10}}{\sqrt{\gamma}} \sqrt{\frac{D\,T}{2\,z^2}}\ \text{cm}. \tag{5}$$

γ ist hierin die Konzentration des Elektrolyten in Mol pro Liter Lösung, D bedeutet die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und z die Wertigkeit des Ions. Die Beweglichkeit u des Ions ist mit der Ionenäquivalentleitfähigkeit l verknüpft zufolge

$$u = \frac{l}{15{,}4\,z} \times 10^8 \text{ c. g. s.} \tag{6}$$

1) Streng genommen hat man darauf zu achten, daß die Geschwindigkeit der Ionen hinter der der Solvensmolekeln zurückbleibt; in einer inzwischen erschienenen Arbeit (s. Physik. Zeitschr. **32**, 465, 1931) konnte ich zeigen, daß das Resultat der Rechnungen hiervon unbeeinflußt bleibt.

2) Vgl. H. Falkenhagen und M. Dole l. c. Man gewinnt diese Formeln auch ohne weiteres aus dem allgemeinen Fall.

Dabei ist l in praktischen Einheiten $\mathrm{Ohm}^{-1}\,\mathrm{cm}^2$ zu messen. Die Entfernungsfunktion R besitzt etwa die der Fig. 2 entsprechende Gestalt und hängt natürlich von den speziellen Eigenschaften des Elektrolyten also der Konzentration, der Wertigkeit usf. ab (s. Formel (4)). In dieser Fig. 2 ist $\varkappa r e^{-\varkappa r}$, welches R proportional ist, als Funktion von $\varkappa r$ gezeichnet. Wir bemerken noch, daß die elektrische Zusatzdichte Π_2 um das Ion (2) in dem genannten Spezialfall gesetzt werden kann

$$\Pi_2 = -\Pi_1. \tag{7}$$

Legen wir jetzt eine Ebene senkrecht zur z-Achse, längs derer sich die Geschwindigkeit linear ändert, so sieht man an Hand der Fig. 1, daß als Folge des Kraftlinienbildes der zusätzlichen Ladungsdichte auf das Zentralion eine Kraft parallel der positiven x-Achse ausgeübt wird, wenn wir alle Schichten oberhalb dieser Ebene in Rücksicht ziehen. In ähnlicher Weise erkennt man, daß die unterhalb dieser Ebene gelegenen Schichten auf das hervorgehobene Ion eine Kraft ausüben, die parallel der $-x$-Achse wirkt, d. h. der ersteren Kraft entgegengesetzt gerichtet ist und von derselben Größe ist. Man erkennt also bereits den Tensorcharakter der in Frage kommenden Wirkung, welcher durch das Zeichen $\longleftrightarrow$ charakterisiert wird. Es gelingt nun, die gesamte Schubspannung zu berechnen, welche durch ein Quadratzentimeter, das senkrecht zum Geschwindigkeitsgefälle gelegen ist, übertragen wird. Dabei hat man auch die negativen Ionen mit ihren verzerrten Ionenwolken mit in Rücksicht zu ziehen, deren Ladungsverteilung zu der der Fig. 1 komplementär ist. Diese Kraftwirkung ist dem Geschwindigkeitsgefälle proportional und der Proportionalitätsfaktor ist der Zusatzkoeffizient der inneren Reibung. Nennen wir η_γ die innere Reibung des Elektrolyten bei der molaren Konzentration γ (in Mol pro Liter Lösung), η_0 die des reinen Lösungsmittels, so gilt die für verdünnte Lösungen gültige Beziehung

$$\eta_\gamma = \eta_0 (1 + A\sqrt{\gamma}). \tag{8}$$

Diese Formel (8) wurde früher für den Spezialfall binärer Elektrolyte mit Ionen gleicher Beweglichkeit abgeleitet[1]). A hängt hierin in bestimmter Weise von der Wertigkeit, der Beweglichkeit des Ions, der absoluten Temperatur und der Dielektrizitätskonstanten, sowie der Viskosität des reinen Lösungsmittels η_0 ab. Es ergab sich für A:

$$A = 0{,}491 \times 10^{10} \frac{e}{60\,\eta_0 u \sqrt{DkT}}. \tag{9}$$

Für KCl ergibt sich nach dieser Formel beispielsweise $A = 0{,}0046$ für $t = 18^0$ C und Wasser als Lösungsmittel. Kürzlich bestätigten Joy und Wolfenden[2]) diesen theoretisch vorausgesagten Wert auch experimentell.

In diesem Zusammenhang ist es nun besonders interessant zu bemerken, daß es gelingt, die Verallgemeinerung der Rechnungen auf den Fall eines beliebigen einfachen Elektrolyten auszudehnen und das allgemeine quantitative Grenzgesetz der Viskosität abzuleiten. Um kurz das Resultat der gleich zu entwickelnden Rechnungen vorwegzunehmen, so zeigt sich folgendes. Die Verteilung der zusätzlichen Ladungsdichte entspricht dem Vorzeichen nach genau der Fig. 1. Auch im allgemeinen Fall ist diese Dichte proportional der Kugelfunktion zweiter Ordnung (3). Die Entfernungsfunktion besitzt ebenfalls eine der Fig. 2 ähnliche Gestalt; natürlich ist der mathematische Ausdruck weitaus komplizierter als (4) (vgl. Formel (92)). Weiter ist die zusätzliche Ladungsdichte um das Ion (1) nicht mehr entgegengesetzt gleich der zusätzlichen Ladungsdichte um das Ion (2), wie das in dem obengenannten Spezialfall der Fall war. Die Form für die Viskosität ist auch in dem allgemeinen Fall die der Formel (8); nur hängt jetzt der Koeffizient A in sehr komplizierter Weise noch von den Beweglichkeiten und Wertigkeiten beider Ionen sowie von den Dissoziationszahlen der Ionen, welche bei dem Zerfall einer Molekel in Ionen auftreten, ab. Es ist der Zweck der vorstehenden Veröffentlichung, diese Rechnungen im einzelnen auseinanderzusetzen.

Um die späteren Rechnungen besser übersehen zu können, wollen wir zunächst noch einmal kurz an die grundlegenden Überlegungen, welche besonders für die irreversiblen Erscheinungen der Leitfähigkeit und Viskosität von Wichtigkeit sind, erinnern.

§ 2. Die allgemeinen Grundgleichungen nichtstationärer Vorgänge in starken elektrolytischen Lösungen[3]).

Die starken Elektrolyte sind dadurch gekennzeichnet, daß in ihnen nahezu sämtliche Molekeln in Ionen zerfallen sind, so daß der Dissoziationsgrad kaum von Eins verschieden ist. Diese Annahme

1) S. Falkenhagen-Dole l. c.
2) Joy und Wolfenden, Nature 27. Dez. 1930, S. 994.
3) Näheres s. P. Debye und H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **29**, 402 ff., 1928.

liegt der elektrostatischen Theorie zugrunde. Wir wollen annehmen, daß im Elektrolyten Ionen der Sorten $1 \ldots i \ldots s$ mit den jeweiligen Ladungen $e_1 \ldots e_i \ldots e_s$ vorhanden seien. Die Anzahlen der entsprechenden Ionen im cm³ im zeitlichen Mittel mögen betragen $n_1 \ldots n_i \ldots n_s$. Wir denken uns zwei im Raum fest orientierte Volumenelemente dV_P und dV_Q an den Stellen P und Q (vgl. Fig. 3). Die rechtwinkligen Koordinaten von P bezeichnen wir mit x_P, y_P, z_P und die von Q mit x_Q, y_Q, z_Q. Auf diese beiden Volumenelemente dV_P und dV_Q richten wir jetzt unser Augenmerk und merken uns bis zur Zeit τ, die groß sein möge gegenüber der Zeitdauer einer Einzelschwankung eines Ions zufolge der Brownschen Bewegung, die Zeitintervalle, während welcher sich in dV_P ein Ion der Sorte i oder in dV_Q ein Ion der Sorte j befinden. Die Summe dieser jeweiligen Zeitintervalle nennen wir t_i bzw. t_j. Da τ hinreichend groß gewählt ist, wird gelten

$$\frac{t_i}{\tau} = n_i\, dV_P; \quad \frac{t_j}{\tau} = n_j\, dV_Q. \tag{10}$$

Wir interessieren uns jetzt für die Summe aller Zeitintervalle innerhalb der Beobachtungszeit τ, während welcher sich gleichzeitig in dV_P ein Ion der Sorte i und in dV_Q ein Ion der Sorte j befinden[1]). Diese Summe wird natürlich geringer sein als die soeben betrachtete. Wir bezeichnen die für das gleichzeitige Auftreten der i und j-Ionen maßgebende Summe mit t_{iP}^{jQ}. Nennen wir die Zahl der Ionen der Sorte j im cm³, die in der Umgebung eines i-Ions liegen, n_{iP}^{jQ}, so gilt

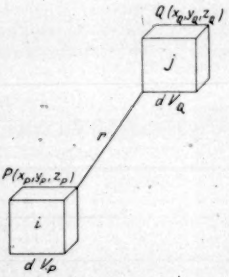


Fig. 3.

$$\frac{t_{iP}^{jQ}}{t_i} = n_{iP}^{jQ}\, dV_Q. \tag{11}$$

Bezeichnen wir in entsprechender Weise die Anzahl der i-Ionen pro cm³ in der Umgebung eines j-Ions mit n_{jQ}^{iP}, so ist, wenn wir die Summe der Zeitintervalle der Symmetrie halber jetzt entsprechend t_{jQ}^{iP} nennen,

$$\frac{t_{jQ}^{iP}}{t_j} = n_{jQ}^{iP}\, dV_P. \tag{12}$$

Die Zeiten t_{iP}^{jQ} und t_{jQ}^{iP} sind natürlich per definitionem, da die Volumenelemente dV_P und dV_Q im Raum fest gelagert sind, einander gleich; folglich gilt

$$t_{iP}^{jQ} = t_{jQ}^{iP}, \tag{13}$$

d. h. es ist

$$t_i\, n_{iP}^{jQ}\, dV_Q = t_j n_{jQ}^{iP}\, dV_P \tag{14}$$

oder vermöge (10) entsteht

$$n_i n_{iP}^{jQ} = n_j n_{jQ}^{iP}. \tag{15}$$

Für diese Größe (15) führen wir nun die Abkürzung ein

$$n_i n_{iP}^{jQ} = n_j n_{jQ}^{iP} = w_{iP}^{jQ} = w_{jQ}^{iP}, \tag{16}$$

nach (10) (11) (14) (16) ist also

$$w_{iP}^{jQ}\, dV_P\, dV_Q = \frac{t_{iP}^{jQ}}{\tau}. \tag{17}$$

w_{iP}^{jQ} bedeutet daher eine Verteilungsfunktion für die Häufigkeit derjenigen Konfigurationen, bei denen sich gleichzeitig in dV_P ein Ion der Sorte i und in dV_Q ein Ion der Sorte j befinden; kennt man also

1) Im Gebiete konzentrierterer Lösungen kommt es natürlich auch vor, daß mehrere Ionen der Sorte i bzw. j in dV_P bzw. dV_Q gleichzeitig auftreten oder z. B. ein Ion der Sorte i sich in dV_P und gleichzeitig ein Ion der Sorte j und ein solches der Sorte k sich in dV_Q aufhalten. Es würde interessant sein, diese Gedankengänge einmal näher zu verfolgen. Hier interessieren wir uns nur für genügend verdünnte Lösungen, wo diese Fälle relativ selten auftreten.

diese Wahrscheinlichkeitsfunktion w_{iP}^{jQ}, so ist man in der Lage, bei bekanntem $dV_P\,dV_Q$ sofort anzugeben, während welcher Zeitdauer t_{iP}^{jQ} innerhalb der Beobachtungszeit τ sich gleichzeitig in dV_P i-Ionen und in dV_Q j-Ionen befinden. Die Verteilungsfunktion w_{iP}^{jQ} erfährt nun für alle nichtstationären Vorgänge eine Änderung. Denn wenn die vorhin beschriebenen Beobachtungen während der kleinen Zeit τ, welche dem Zeitmoment t folgt, ausgeführt sind, so werden ebensolche Beobachtungen während τ, welche dem Zeitmoment $t+\Delta t$ folgt, zu einem anderem w_{iP}^{jQ} führen. Diese zeitliche Veränderung der Verteilungsfunktion w_{iP}^{jQ} bei fester Orientierung von dV_P und dV_Q im Raum kann man nun ähnlich, wie das bei der Ableitung der Kontinuitätsgleichung in der Hydrodynamik geschieht, leicht berechnen. Zu dem Zweck braucht man ja nur den Überschuß an j-Ionen in der Umgebung eines i-Ions während τ und den Überschuß an i-Ionen in dV_P bei gleichzeitigem Aufenthalt eines j-Ions in dV_Q während der Zeitdauer τ zu berechnen. Hieraus ergibt sich dann, wenn wir die mittlere Geschwindigkeit der j-Ionen in der Umgebung eines i-Ions $\mathfrak{v}_{iP}^{jQ}$ und entsprechend die Geschwindigkeit der i-Ionen in der Nähe eines j-Ions $\mathfrak{v}_{jQ}^{iP}$ nennen, die folgende partielle Differentialgleichung für die w_{iP}^{jQ}:

$$\frac{\partial w_{iP}^{jQ}}{\partial t} = -\left[\mathrm{div}_Q\left(w_{iP}^{jQ}\,\mathfrak{v}_{iP}^{jQ}\right) + \mathrm{div}_P\left(w_{jQ}^{iP}\,\mathfrak{v}_{jQ}^{iP}\right)\right]. \tag{18}$$

Die Indizes P bzw. Q, mit welchen die Divergenzzeichen versehen sind, weisen darauf hin, daß die entsprechenden partiellen Differentialquotienten nach den Koordinaten von P: x_P, y_P, z_P bzw. von Q: x_Q, y_Q, z_Q zu bilden sind. Als Ursache der Geschwindigkeit der Ionen kommen erstens äußere Kräfte in Frage, zweitens die Wärmebewegung und drittens Strömungen in der Flüssigkeit. Die äußeren Kräfte bezeichnen wir mit $\mathfrak{K}$ und nennen z. B. die äußere Kraft auf das j-Ion an der Stelle Q, wobei sich dieses in der Umgebung eines i-Ions befindet, $\mathfrak{K}_{iP}^{jQ}$. Die Geschwindigkeit des j-Ions zufolge der äußeren Kraft ist, wenn wir die Reibungsgröße der Ionen der Sorte j mit ϱ_j bezeichnen, $\frac{\mathfrak{K}_{iP}^{jQ}}{\varrho_j}$. Die Diffusionskonstante der j-Ionen ist in unserem Falle $\frac{kT}{\varrho_j}$. Die durch Wärmebewegung bzw. Diffusion erzeugte mittlere Geschwindigkeit des j-Ions ist demzufolge

$$-\frac{kT}{\varrho_j\, w_{iP}^{jQ}}\,\mathrm{grad}_Q\, w_{iP}^{jQ}. \tag{19}$$

Denn bekanntlich sind Konzentrationsänderungen z. B. der j-Ionen mit dem Ort für die Diffusionsgeschwindigkeit der j-Ionen verantwortlich zu machen. Wir sind jetzt in der Lage, die partiellen Differentialgleichungen für das Viskositätsproblem abzuleiten und wenden uns jetzt diesen in einem folgenden Paragraphen zu.

§ 3. Die allgemeinen Differentialgleichungen für das Problem der inneren Reibung in starken Elektrolyten.

Zur Berechnung des Koeffizienten der inneren Reibung nehmen wir jetzt ein Geschwindigkeitsgefälle an. Die Geschwindigkeit der Ionen möge sich längs der z-Achse linear ändern. Das i-Ion möge gegenüber dem j-Ion eine geringere Geschwindigkeit besitzen. Nach den Ausführungen des vorigen Paragraphen beträgt die Gesamtgeschwindigkeit des j-Ions $\mathfrak{v}_{iP}^{jQ}$ in dV_Q:

$$\mathfrak{v}_{iP}^{jQ} = \left[\mathfrak{K}_{iP}^{jQ} - \frac{kT}{w_{iP}^{jQ}}\,\mathrm{grad}_Q\, w_{iP}^{jQ}\right]\frac{1}{\varrho_j} + \mathfrak{i}\,(v_0 + b\,(z_Q - z_P)), \tag{20}$$

$\mathfrak{i}$ bedeutet hierin den Einheitsvektor parallel der x-Richtung; $\mathfrak{i}\,(v_0 + b\,(z_Q - z_P))$ wäre die Geschwindigkeit des j-Ions, wenn wir von äußeren Kräften und der Brownschen Bewegung absehen würden. $b\,(z_Q - z_P)$ ist demzufolge die Zunahme der Geschwindigkeit des j-Ions gegenüber dem i-Ion; b mißt also den Geschwindigkeitsgradienten. In ähnlicher Weise ergibt sich für die Gesamtgeschwindigkeit des i-Ions in dem Volumenelement dV_P

$$\mathfrak{v}_{jQ}^{iP} = \left[\mathfrak{K}_{jQ}^{iP} - \frac{kT}{w_{jQ}^{iP}}\,\mathrm{grad}_P\, w_{jQ}^{iP}\right]\frac{1}{\varrho_i} + \mathfrak{i}\,v_0. \tag{21}$$

Würden also keine äußeren Kräfte auf das i-Ion einwirken und außerdem keine Brownsche Bewegung der Ionen existieren, so wäre $\mathfrak{v}_{jQ}^{iP}$ parallel x gerichtet und würde den konstanten Betrag v_0 haben. Wir führen jetzt zur Vereinfachung der Schreibweise, da nach (16) $w_{iP}^{jQ} = w_{jQ}^{iP}$ ist, ein

$$w_{iP}^{jQ} = w_{jQ}^{iP} = f_{ij}. \tag{22}$$

Weiter haben wir es in unserem Falle der Viskosität mit einem stationären Falle zu tun, so daß gilt

$$\frac{\partial f_{ij}}{\partial t} = 0. \tag{23}$$

Die f_{ij} haben also die partiellen Differentialgleichungen zu erfüllen

$$\begin{aligned} 0 = &-\frac{1}{\varrho_j}\operatorname{div}_Q\left(f_{ij}\,\mathfrak{K}_{iP}^{jQ} - kT\operatorname{grad}_Q f_{ij}\right) - \operatorname{div}_Q\left(f_{ij}, \mathrm{i}\,(v_0 + b\,(z_Q - z_P))\right) \\ &-\frac{1}{\varrho_i}\operatorname{div}_P\left(f_{ij}\,\mathfrak{K}_{jQ}^{iP} - kT\operatorname{grad}_P f_{ij}\right) - \operatorname{div}_P\left(f_{ij}, \mathrm{i}\,v_0\right). \end{aligned} \tag{24}$$

Nun ist zu bedenken, daß die Ionengeschwindigkeiten von der des Lösungsmittels verschieden sein müssen. Die Ionen werden sich langsamer bewegen als das in unmittelbarer Nähe befindliche Lösungsmittel. Die Folge hiervon ist, daß auf die Ionen eine Kraft ausgeübt wird, welche der Differenz der jeweiligen Geschwindigkeit des Lösungsmittels gegenüber der des Ions proportional ist. Wir bezeichnen jetzt mit $\mathrm{i}\,v_w$ die Geschwindigkeit des Lösungsmittels an der Stelle des Volumenelementes P und mit $\mathrm{i}\,(v_w + \tilde{b}\,(z_Q - z_P))$ die des Lösungsmittels an der Stelle des Volumenelementes Q. Dabei ist $\tilde{b} + b$. Weiter mögen Ψ_{iP}^{Q} das Potential bedeuten, welches die Ionenwolke des i-Ions an der Stelle des j-Ions hervorruft und Ψ_{jQ}^{P} das Potential, welches von der Ionenwolke des j-Ions herrührt, an der Stelle des i-Ions. Wir müssen dann für die in (24) auftretenden Kräfte $\mathfrak{K}_{iP}^{jQ}$ und $\mathfrak{K}_{jQ}^{iP}$ setzen

$$\begin{aligned} \mathfrak{K}_{iP}^{jQ} &= -e_j \operatorname{grad}_Q \Psi_{iP}^{Q} + \mathrm{i}\varrho_i\{v_w - v_0 + (\tilde{b} - b)\,(z_Q - z_P)\}, \\ \mathfrak{K}_{jQ}^{iP} &= -e_i \operatorname{grad}_P \Psi_{jQ}^{P} + \mathrm{i}\varrho_j(v_w - v_0). \end{aligned} \tag{25}$$

Die beiden Potentiale Ψ_{iP}^{Q} und Ψ_{jQ}^{P} müssen den Poissonschen partiellen Differentialgleichungen genügen:

$$\begin{aligned} \operatorname{div}_Q \operatorname{grad} \Psi_{iP}^{Q} &= -\frac{4\pi}{D}\sum_{\mathfrak{p}} n_{iP}^{\mathfrak{p}Q} e_{\mathfrak{p}} = -\frac{4\pi}{n_i D}\sum_{\mathfrak{p}} f_{i\mathfrak{p}}\, e_{\mathfrak{p}} \\ \operatorname{div}_P \operatorname{grad} \Psi_{jQ}^{P} &= -\frac{4\pi}{D}\sum_{\mathfrak{p}} n_{\mathfrak{p}Q}^{jP} e_{\mathfrak{p}} = -\frac{4\pi}{n_j D}\sum_{\mathfrak{p}} f_{\mathfrak{p}j}\, e_{\mathfrak{p}}. \end{aligned} \tag{26}$$

$n_{iP}^{\mathfrak{p}Q}$ ist hierin die Zahl der Ionen der Sorte $\mathfrak{p}$ im cm³, welche in der Umgebung eines i-Ions liegen und $n_{\mathfrak{p}Q}^{jP}$ bedeutet die Zahl der betreffenden $\mathfrak{p}$-Ionen pro cm³ in der Umgebung eines j-Ions, die nach (16) (22) mit den entsprechenden Verteilungsfunktionen $f_{i\mathfrak{p}}$ bzw. $f_{\mathfrak{p}j}$ verknüpft sind. Für den Spezialfall, daß die Ionen und das Lösungsmittel im Zeitmittel ruhen, also

$$v_0 = v_w = b = \tilde{b} = 0 \tag{27}$$

gilt, nehmen die Verteilungsfunktionen die Form an

$$f_{ij}^{0} = n_i n_j\left(1 - \frac{e_i e_j}{DkT}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right). \tag{28}$$

Vermöge (25) und (26) geht (24) über in

$$\begin{aligned} 0 = &\frac{1}{\varrho_j}\left[kT\,\Delta_Q f_{ij} - \frac{4\pi n_j e_j}{D}\sum_{\mathfrak{p}} f_{i\mathfrak{p}}\, e_{\mathfrak{p}}\right] - \operatorname{div}_Q\left(f_{ij}, \mathrm{i}\,(v_0 + b\,(z_Q - z_P))\right) \\ &- \operatorname{div}_Q\left(f_{ij}, \mathrm{i}\,(v_w - v_0 + (\tilde{b} - b)\,(z_Q - z_P))\right) + \frac{1}{\varrho_i}\left[kT\,\Delta_P f_{ij} - \frac{4\pi n_i e_i}{D}\sum_{\mathfrak{p}} f_{\mathfrak{p}j}\, e_{\mathfrak{p}}\right] \\ &- \operatorname{div}_P\left(f_{ij}, \mathrm{i}\,v_0\right) - \operatorname{div}_P\left(f_{ij}, \mathrm{i}\,(v_w - v_0)\right). \end{aligned} \tag{29}$$

Wir führen jetzt die relativen Koordinaten ein

$$x = x_Q - x_P; \qquad y = y_Q - y_P; \qquad z = z_Q - z_P \tag{30}$$

und setzen weiter

$$f_{ij}(x_Q - x_P,\ y_Q - y_P,\ z_Q - z_P) = F_{ij}(x,\ y,\ z). \tag{31}$$

Dann gilt

$$\frac{\partial f_{ij}}{\partial x_Q} = \frac{\partial F_{ij}}{\partial x} \ldots \qquad \frac{\partial f_{ij}}{\partial x_P} = -\frac{\partial F_{ij}}{\partial x} \ldots$$

$$\Delta_Q f_{ij} = \Delta F_{ij}, \qquad \Delta_P f_{ij} = \Delta F_{ij}.$$

Weiter ist

$$-\operatorname{div}\left(F_{ij},\ \mathfrak{i}(v_0 + bz)\right) = -(v_0 + bz)\frac{\partial F_{ij}}{\partial x} + \operatorname{div}(F_{ij},\ \mathfrak{i}v_0) = v_0 \frac{\partial F_{ij}}{\partial x}.$$

Damit ergibt sich für die Verteilungsfunktion F_{ij} das folgende System von Differentialgleichungen

$$kT\left(\frac{1}{\varrho_i} + \frac{1}{\varrho_j}\right)\Delta F_{ij} - \frac{4\pi}{D}\left[\frac{n_i e_i}{\varrho_i}\sum_p e_p F_{pj} + \frac{n_j e_j}{\varrho_j}\sum_p e_p F_{ip}\right] - \tilde{b} z \frac{\partial F_{ij}}{\partial x} = 0. \tag{32}$$

Wir erhalten damit formal dasselbe System von Differentialgleichungen, welches der früheren Notiz zugrunde liegt, jedoch mit dem einzigen Unterschiede, daß überall $\tilde{b}$, d. h. das Geschwindigkeitsgefälle des Wassers und nicht das der Ionen b einzuführen ist. Der Ausdruck (9), welcher für den Spezialfall binärer Elektrolyte mit Ionen gleicher Beweglichkeit gilt, bleibt daher quantitativ richtig. Wir müssen jetzt in einem weiteren Paragraphen die Lösung für den allgemeinen Fall entwickeln; dabei werden Mischungen zunächst ausgeschlossen, um das Problem nicht zu sehr zu komplizieren[1]); wir wollen daher im folgenden einfache Elektrolyte mit zwei Ionenarten (1) und (2) behandeln.

§ 4. Die partiellen Differentialgleichungen des Viskositätsproblems im Falle einfacher Elektrolyte.

Für den Fall, daß wir keinen Geschwindigkeitsgradienten annehmen, d. h. $\tilde{b} = 0$ ist, werden die Verteilungsfunktionen nach (28)

$$F_{11}^0 = n_1^2\left(1 - \frac{e_1^2}{DkT}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right),\ F_{22}^0 = n_2^2\left(1 - \frac{e_2^2}{DkT}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right),\ F_{12}^0 = F_{21}^0 = n_1 n_2\left(1 - \frac{e_1 e_2}{DkT}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right). \tag{33}$$

Wir wollen jetzt annehmen, daß das Geschwindigkeitsgefälle $\tilde{b}$ sehr klein ist; in diesem Falle werden die Abweichungen von der Nullösung sehr gering sein und wir dürfen daher setzen:

$$F_{ij} = F_{ij}^0 + G_{ij}. \tag{34}$$

Dabei sind die Verteilungsfunktionen G_{ij} als klein gegenüber den F_{ij}^0 zu denken. In dieser ersten Näherung lauten die Differentialgleichungen für die Frage nach der inneren Reibung nach (32) (33) und (34)

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{2kT}{\varrho_1}\Delta G_{11} - \frac{4\pi n_1 e_1}{D\varrho_1}(e_1 G_{11} + e_2 G_{21}) - \frac{4\pi n_1 e_1}{D\varrho_1}(e_1 G_{11} + e_2 G_{12}) = z\tilde{b}\frac{\partial F_{11}^0}{\partial x}\\
&\frac{2kT}{\varrho_2}\Delta G_{22} - \frac{4\pi n_2 e_2}{D\varrho_2}(e_1 G_{12} + e_2 G_{22}) - \frac{4\pi n_2 e_2}{D\varrho_2}(e_1 G_{21} + e_2 G_{22}) = z\tilde{b}\frac{\partial F_{11}^0}{\partial x}\\
&\left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}\right)kT\Delta G_{12} - \frac{4\pi n_1 e_1}{D\varrho_1}(e_1 G_{12} + e_2 G_{22}) - \frac{4\pi n_2 e_2}{D\varrho_2}(e_1 G_{11} + e_2 G_{12}) = -z\tilde{b}\frac{\partial F_{11}^0}{\partial x}\\
&\left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}\right)kT\Delta G_{21} - \frac{4\pi n_2 e_2}{D\varrho_2}(e_1 G_{11} + e_2 G_{21}) - \frac{4\pi n_1 e_1}{D\varrho_1}(e_1 G_{21} + e_2 G_{22}) = -z\tilde{b}\frac{\partial F_{11}^0}{\partial x}.
\end{aligned}\right\} \tag{35}$$

Denn es gilt nach (33)

$$\frac{\partial F_{22}^0}{\partial x} = \frac{\partial F_{11}^0}{\partial x};\ \frac{\partial F_{12}^0}{\partial x} = \frac{\partial F_{21}^0}{\partial x} = -\frac{\partial F_{11}^0}{\partial x}. \tag{36}$$

1) Ich glaube, daß sich auch die Viskosität von Mischungen starker Elektrolyte wird behandeln lassen. Diese Frage ist sicherlich auch in experimenteller Hinsicht von Interesse. Ich hoffe, in weiteren Mitteilungen auf diesen Punkt zurückzukommen.

Führen wir Polarkoordinaten ein gemäß (1), so wird

$$\tilde{b}\, z \frac{\partial F_{11}^0}{\partial x} = \tilde{b}\, r \frac{dF_{11}^0}{dr} \cos\vartheta \sin\vartheta \cos\varphi . \tag{37}$$

Es handelt sich jetzt darum, von diesem Differentialgleichungssystem (35) die allgemeine Lösung zu finden, d. h. die G_{ik} als Funktionen von r, ϑ, φ zu ermitteln.

§ 5. Die Abhängigkeit der Lösung von den Winkeln ϑ und φ.

Es gelingt sofort eine Separation der Lösung nach den Winkeln ϑ und φ, indem wir für die Verteilungsfunktion G_{ik} setzen

$$G_{ik} = - R_{ik}(r)\, S(\vartheta, \varphi), \tag{38}$$

worin

$$S(\vartheta,\varphi) = - r^3 \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x \partial z} = - 3 \cos\vartheta \sin\vartheta \cos\varphi \tag{39}$$

eine bestimmte Kugelfunktion zweiter Ordnung repräsentiert. Denn aus der Theorie der Kugelfunktionen ist bekannt, daß die Beziehung erfüllt ist:

$$6\, S + \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial S}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2 S}{\partial \varphi^2} = 0 . \tag{40}$$

Andererseits ist

$$\Delta (R_{ik} S) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} (R_{ik} S) \right) + \frac{1}{r^2 \sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} (R_{ik} S) \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\vartheta} \frac{\partial^2 (R_{ik} S)}{\partial \varphi^2} . \tag{41}$$

Vermöge (40) wird dieser Ausdruck

$$\Delta (R_{ik} S) = \left(\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{ik}}{dr} \right) - \frac{6 R_{ik}}{r^2} \right) S . \tag{41'}$$

Damit ist gezeigt, daß (38) dem Differentialgleichungssystem (35) genügt und somit die Separation nach den Winkeln ϑ und φ gelungen ist. Wir werden später zeigen, daß auch in unserem allgemeinen Falle die elektrische Zusatzdichte um das Zentralion der Größe S proportional ist (vgl. (92)), und wenn z. B. das hervorgehobene Ion positiv ist, der Fig. (1) entspricht; diese Dichteverteilung ist für das Viskositätsproblem von großer Wichtigkeit, worauf wir schon früher hinwiesen.

Es handelt sich jetzt weiter darum, die Differentialgleichungen für die R_{ik} aufzustellen und ihre allgemeine Lösung aufzufinden.

§ 6. Die Differentialgleichungen für die $R_{ik}(r)$.

Nach (35) (38) und (41') müssen die R_{ik} den folgenden gewöhnlichen Differentialgleichungen genügen:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{2kT}{\varrho_1} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{11}}{dr} \right) - \frac{6 R_{11}}{r^2} \right\} - \frac{4\pi n_1 e_1}{D \varrho_1} (e_1 R_{11} + e_2 R_{21}) - \frac{4\pi n_1 e_1}{D \varrho_1} (e_1 R_{11} + e_2 R_{12}) = \frac{\tilde{b} r}{3} \frac{dF_{11}^0}{dr} \\
&\frac{2kT}{\varrho_2} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{22}}{dr} \right) - \frac{6 R_{22}}{r^2} \right\} - \frac{4\pi n_2 e_2}{D \varrho_2} (e_1 R_{12} + e_2 R_{22}) - \frac{4\pi n_2 e_2}{D \varrho_2} (e_1 R_{21} + e_2 R_{22}) = \frac{\tilde{b} r}{3} \frac{dF_{11}^0}{dr} \\
&\left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2} \right) kT \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{12}}{dr} \right) - \frac{6 R_{12}}{r^2} \right\} - \frac{4\pi n_1 e_1}{D \varrho_1} (e_1 R_{12} + e_2 R_{22}) - \frac{4\pi n_2 e_2}{D \varrho_2} (e_1 R_{11} + e_2 R_{12}) = - \frac{\tilde{b} r}{3} \frac{dF_{11}^0}{dr} \\
&\left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2} \right) kT \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{21}}{dr} \right) - \frac{6 R_{21}}{r^2} \right\} - \frac{4\pi n_2 e_2}{D \varrho_2} (e_1 R_{11} + e_2 R_{21}) - \frac{4\pi n_1 e_1}{D \varrho_1} (e_1 R_{21} + e_2 R_{22}) = - \frac{\tilde{b} r}{3} \frac{dF_{11}^0}{dr}
\end{aligned}\right\} \tag{42}$$

Führen wir die Abkürzungen ein

$$\frac{4\pi n_1 e_1^2}{DkT} = \varkappa_1^2, \quad \frac{4\pi n_2 e_2^2}{DkT} = \varkappa_2^2, \quad \frac{1}{\varrho_1} = u_1; \quad \frac{1}{\varrho_2} = u_2 , \tag{43}$$

so lassen sich die Gleichungen (42) auf die folgende Einfachere Form bringen

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{11}}{dr}\right)-\frac{6R_{11}}{r^2}-\varkappa_1^2R_{11}+\frac{\varkappa_2^2}{2}(R_{21}+R_{12})=\frac{\bar{b}r}{6kTu_1}\frac{dF_{11}^0}{dr}\\
&\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{22}}{dr}\right)-\frac{6R_{22}}{r^2}-\varkappa_2^2R_{22}+\frac{\varkappa_1^2}{2}(R_{12}+R_{21})=\frac{\bar{b}r}{6kTu_2}\frac{dF_{11}^0}{dr}\\
&\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{12}}{dr}\right)-\frac{6R_{12}}{r^2}-[\varkappa_1^2R_{12}-\varkappa_2^2R_{22}]\frac{u_1}{u_1+u_2}-[\varkappa_2^2R_{12}-\varkappa_1^2R_{11}]\frac{u_2}{u_1+u_2}=-\frac{\bar{b}}{3kT}\frac{r}{u_1+u_2}\frac{dF_{11}^0}{dr}\\
&\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{21}}{dr}\right)-\frac{6R_{21}}{r^2}-[\varkappa_2^2R_{21}-\varkappa_1^2R_{11}]\frac{u_2}{u_1+u_2}-[\varkappa_1^2R_{21}-\varkappa_2^2R_{22}]\frac{u_1}{u_1+u_2}=-\frac{\bar{b}}{3kT}\frac{r}{u_1+u_2}\frac{dF_{11}^0}{dr}.
\end{aligned}\right\}\quad(44)$$

Es ist für die weiteren Rechnungen zweckmäßig, statt R_{11}, R_{22}, R_{12}, R_{21} die folgenden vier Funktionen R_{11}, R_{22}, P und Q zu benutzen. P und Q sind in der folgenden Weise definiert[1]).

$$\begin{aligned}R_{12}+R_{21}&=P\\R_{12}-R_{21}&=Q.\end{aligned}\quad(45)$$

Diese vier Funktionen müssen die folgenden vier gewöhnlichen Differentialgleichungen erfüllen

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{11}}{dr}\right)-\frac{6R_{11}}{r^2}-\varkappa_1^2R_{11}+\frac{\varkappa_2^2}{2}P=\frac{\bar{b}}{6kTu_1}r\frac{dF_{11}^0}{dr}\\
&\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{22}}{dr}\right)-\frac{6R_{22}}{r^2}-\varkappa_2^2R_{22}+\frac{\varkappa_1^2}{2}P=\frac{\bar{b}}{6kTu_2}r\frac{dF_{11}^0}{dr}\\
&\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dP}{dr}\right)-\frac{6P}{r^2}-\frac{u_1\varkappa_1^2+u_2\varkappa_2^2}{u_1+u_2}P+\frac{\varkappa_2^2u_1}{u_1+u_2}2R_{22}+\frac{\varkappa_1^2u_2}{u_1+u_2}2R_{11}\\
&\qquad=-\frac{4\bar{b}}{6kT(u_1+u_2)}r\frac{dF_{11}^0}{dr}\\
&\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dQ}{dr}\right)-\frac{6Q}{r^2}-\frac{u_1\varkappa_1^2+u_2\varkappa_2^2}{u_1+u_2}Q=0.
\end{aligned}\right\}\quad(46)$$

Unsere weitere Aufgabe besteht darin, von diesem Gleichungssystem zunächst die allgemeine Lösung aufzufinden und sie dann in geeigneter Weise unserem Problem der inneren Reibung anzupassen. Zunächst behandeln wir das homogene Gleichungssystem für sich und superponieren über deren allgemeine Lösung noch eine Speziallösung des inhomogenen Systems (46), um die allgemeine Lösung von (46) zu finden.

§ 7. Behandlung des homogenen Gleichungssystems.

Zunächst setzen wir die rechten Seiten des allgemeinen Gleichungssystems (46) Null. Es entsteht dann das folgende System von gewöhnlichen Differentialgleichungen, von dem wir die allgemeine Lösung auffinden müssen:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{11}}{dr}\right)-\frac{6R_{11}}{r^2}-\varkappa_1^2R_{11}+\frac{\varkappa_2^2P}{2}=0\\
&\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{22}}{dr}\right)-\frac{6R_{22}}{r_2}-\varkappa_2^2R_{22}+\frac{\varkappa_1^2P}{2}=0\\
&\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dP}{dr}\right)-\frac{6P}{r^2}-\frac{u_1\varkappa_1^2+u_2\varkappa_2^2}{u_1+u_2}P+\frac{\varkappa_2^2u_1}{u_1+u_2}2R_{22}+\frac{\varkappa_1^2u_2}{u_1+u_2}2R_{11}=0\\
&\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dQ}{dr}\right)-\frac{6Q}{r^2}-\frac{u_1\varkappa_1^2+u_2\varkappa_2^2}{u_1+u_2}Q=0.
\end{aligned}\right\}\quad(47)$$

[1]) Eine Verwechslung mit der früheren Bezeichnungsweise, wo P und Q Punkte im Raum bedeuten, dürfte wohl ausgeschlossen sein.

Die letzte dieser Gleichungen für Q läßt sich sofort integrieren und wir erhalten, wenn wir die Abkürzung einführen:

$$\alpha_3^2 = \frac{u_1 \varkappa_1^2 + u_2 \varkappa_2^2}{u_1 + u_2} \tag{48}$$

für Q:

$$Q = C_1 \left[\frac{d^2 \frac{e^{-\alpha_3 r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d \frac{e^{-\alpha_3 r}}{r}}{dr} \right] + C_2 \left[\frac{d^2 \frac{e^{+\alpha_3 r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d \frac{e^{+\alpha_3 r}}{r}}{dr} \right]. \tag{49}$$

Hierin sind C_1 und C_2 zwei willkürliche Konstante, die beiden Integrationskonstanten der Differentialgleichung für Q. Damit ist die vierte Gleichung des Systems (47) erledigt und wir brauchen uns fernerhin nur um die drei ersten Gleichungen des Systems (47) zu kümmern. Zur Lösung der drei ersten Gleichungen des Systems (47) setzen wir:

$$R_{11} = A_{11} \left[\frac{d^2 \frac{e^{-\alpha r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d \frac{e^{-\alpha r}}{r}}{dr} \right] \tag{50}$$

bzw.

$$R_{11} = B_{11} \left[\frac{d^2 \frac{e^{+\alpha r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d \frac{e^{+\alpha r}}{r}}{dr} \right], \tag{50'}$$

weiter

$$R_{22} = A_{22} \left[\frac{d^2 \frac{e^{+\alpha r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d \frac{e^{-\alpha r}}{r}}{dr} \right] \tag{51}$$

bzw.

$$R_{22} = B_{22} \left[\frac{d^2 \frac{e^{+\alpha r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d \frac{e^{+\alpha r}}{r}}{dr} \right] \tag{51'}$$

und

$$P = \tilde{A} \left[\frac{d^2 \frac{e^{-\alpha r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d \frac{e^{-\alpha r}}{r}}{dr} \right] \tag{52}$$

bzw.

$$P = \tilde{B} \left[\frac{d^2 \frac{e^{+\alpha r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d \frac{e^{+\alpha r}}{r}}{dr} \right]. \tag{52'}$$

Hierin bedeuten A_{11}, B_{11}, A_{22}, B_{22}, $\tilde{A}$, $\tilde{B}$ Konstante. Die R_{11}, R_{22}, P genügen den Gleichungen:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d R_{11}}{dr} \right) - \frac{6 R_{11}}{r^2} - \alpha^2 R_{11} = 0 \ldots\ldots \tag{53}$$

Führen wir (50) (51) (52) in (47) ein, so entsteht folgendes System von drei linearen Gleichungen, denen die A_{11}, A_{22}, $\tilde{A}$ bzw. B_{11}, B_{22}, $\tilde{B}$ zu genügen haben. Wir schreiben es nur für die A_{11}, A_{22}, A auf; für die B_{11}, B_{22}, $\tilde{B}$ gilt es ebenfalls. Dieses System lautet

$$\left.\begin{aligned} A_{11} (\alpha^2 - \varkappa_1^2) + \frac{\varkappa_2^2}{2} \tilde{A} &= 0 \\ A_{22} (\alpha^2 - \varkappa_2^2) + \frac{\varkappa_1^2}{2} \tilde{A} &= 0 \\ \tilde{A} \left(\alpha^2 - \frac{u_1 \varkappa_1^2 + u_2 \varkappa_2^2}{u_1 + u_2} \right) + \frac{\varkappa_2^2 u_1}{u_1 + u_2} 2 A_{22} + \frac{\varkappa_1^2 u_2}{u_1 + u_2} 2 A_{11} &= 0 . \end{aligned}\right\} \tag{54}$$

Damit dieses Gleichungssystem Lösungen besitzt, ist es erforderlich, daß die Determinante ihrer

Koeffizienten verschwindet. Dies liefert für α^2 die drei Wurzeln

$$\left.\begin{aligned} (1)\quad & \alpha_1^2 = 0 \\ (2)\quad & \alpha_2^2 = \varkappa_1^2 + \varkappa_2^2 = \varkappa^2 \\ (3)\quad & \alpha_3^2 = \frac{u_1\varkappa_1^2 + u_2\varkappa_2^2}{u_1 + u_2}. \end{aligned}\right\} \tag{55}$$

Damit sind je zwei partikuläre Integrale für die Wurzeln $\pm\alpha_2$ und $\pm\alpha_3$ bekannt; da α_1 eine Doppelwurzel ist, muß für diesen Fall noch ein zweites partikuläres Integral gefunden werden. Man übersieht sofort, daß const $\times\, r^2$ ein partikuläres Integral ist. Die nächste Aufgabe besteht darin, die den Wurzeln (55) gemäß (54) zugeordneten Konstanten $A_{11}, A_{22}\ldots$ zu ermitteln. Das Ergebnis dieser Rechnungen sind die folgenden Partikulärintegrale, welche den Wurzeln (55) zugeordnet sind. Die oberen Indizes, mit welcher die R_{11}, R_{22}, P versehen sind, erinnern an diese drei Wurzeln.

$$\left.\begin{aligned} R_{11}^{(1)} &= \frac{\varkappa_2^2}{2\varkappa_1^2}\left(\frac{3a}{r^3} + Br^2\right) \\ R_{22}^{(1)} &= \frac{\varkappa_1^2}{2\varkappa_2^2}\left(\frac{3a}{r^3} + Br^2\right) \\ P^{(1)} &= \frac{3a}{r^3} + Br^2 \end{aligned}\right\} \tag{56}$$

$$\left.\begin{aligned} R_{11}^{(2)} &= -\frac{a'}{2}\left[\frac{d^2\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr}\right] - \frac{B'}{2}\left[\frac{d^2\frac{e^{+\varkappa r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{+\varkappa r}}{r}}{dr}\right] \\ R_{22}^{(2)} &= -\frac{a'}{2}\left[\frac{d^2\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr}\right] - \frac{B'}{2}\left[\frac{d^2\frac{e^{+\varkappa r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{+\varkappa r}}{r}}{dr}\right] \\ P^{(2)} &= a'\left[\frac{d^2\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr}\right] + B'\left[\frac{d^2\frac{e^{+\varkappa r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{+\varkappa r}}{r}}{dr}\right] \end{aligned}\right\} \tag{56'}$$

$$\left.\begin{aligned} R_{11}^{(3)} &= -a''\frac{\varkappa_2^2 u_1}{\varkappa_1^2 u_2}\left[\frac{d^2\frac{e^{-\alpha_3 r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{-\alpha_3 r}}{r}}{dr}\right] - B''\frac{\varkappa_2^2 u_1}{\varkappa_1^2 u_2}\left[\frac{d^2\frac{e^{+\alpha_3 r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{+\alpha_3 r}}{r}}{dr}\right] \\ R_{22}^{(3)} &= a''\left[\frac{d^2\frac{e^{-\alpha_3 r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{-\alpha_3 r}}{r}}{dr}\right] + B''\left[\frac{d^2\frac{e^{+\alpha_3 r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{+\alpha_3 r}}{r}}{dr}\right] \\ P^{(3)} &= -2a''\frac{(\alpha_3^2 - \varkappa_2^2)}{\varkappa_1^2}\left[\frac{d^2\frac{e^{-\alpha_3 r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{-\alpha_3 r}}{r}}{dr}\right] - 2B''\frac{(\alpha_3^2 - \varkappa_2^2)}{\varkappa_1^2}\left[\frac{d^2\frac{e^{+\alpha_3 r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{+\alpha_3 r}}{r}}{dr}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{56''}$$

In diesem System (56) (56′) (56″) sind die sechs willkürlichen Konstanten mit a, B, a', B', a'', B'' bezeichnet. Wir müssen uns jetzt eine spezielle Lösung des inhomogenen Gleichungssystems (46) verschaffen.

§ 8. Speziallösung des inhomogenen Gleichungssystems.

Um zu einer Speziallösung des inhomogenen Gleichungssystems (46) zu gelangen, suchen wir zunächst eine Speziallösung der folgenden drei gewöhnlichen Differentialgleichungen auf:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) - \frac{6R}{r^2} = \frac{\tilde{b}}{6kT}r\frac{dF_{11}^0}{dr} \tag{57}$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR^*}{dr}\right) - \frac{6R^*}{r^2} - \varkappa^2 R^* = \frac{\tilde{b}}{6kT}r\frac{dF_{11}^0}{dr} \tag{58}$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR^{**}}{dr}\right) - \frac{6R^{**}}{r^2} - \alpha_3^2 R^{**} = \frac{\tilde{b}}{6kT}r\frac{dF_{11}^0}{dr}. \tag{59}$$

Zunächst finden wir mit Hilfe der Methode der Variation der Konstanten die Speziallösungen dieser Differentialgleichungen (57) (58) und (59) zu:

$$R = \frac{\tilde{\alpha}}{\varkappa^4} e^{-\varkappa r}\left(\varkappa^3 + \frac{3\varkappa^2}{r} + \frac{6\varkappa}{r^2} + \frac{6}{r^3}\right) = \{\,\} \tag{60}$$

$$R^* = -\frac{\tilde{\alpha}}{8\varkappa^4} e^{-\varkappa r}\left(2\varkappa^4 r - \frac{15\varkappa^2}{r} - \frac{45\varkappa}{r^2} - \frac{45}{r^3}\right) = \{\,\}' \tag{61}$$

$$R^{**} = -\frac{\tilde{\alpha}}{(a_3^2 - \varkappa^2)^2} e^{-\varkappa r}\left[\varkappa(a_3^2 - \varkappa^2) + \frac{(a_3^2 - 3\varkappa^2)}{r} - \frac{6\varkappa}{r^2} - \frac{6}{r^3}\right] = \{\,\}''. \tag{62}$$

Hierin bedeutet die Größe $\tilde{\alpha}$ eine Abkürzung für

$$\tilde{\alpha} = \frac{\tilde{b}}{6kT}\frac{n_1^2 e_1^2}{DkT}. \tag{63}$$

Diese Lösungen $\{\,\}$, $\{\,\}'$ und $\{\,\}''$ hat man jetzt in der folgenden Weise zusammenzusetzen. Es mögen c, c', c'' drei Konstante bedeuten, die noch näher zu bestimmen sind. Wir setzen die Speziallösung des inhomogenen Differentialgleichungssystems $\tilde{R}_{11}$, $\tilde{R}_{22}$, $\tilde{P}$ in der folgenden Weise an

$$\tilde{R}_{11} = \frac{\varkappa_2^2}{2\varkappa_1^2} c\{\,\} - \frac{c'}{2}\{\,\}' - \frac{\varkappa_2^2 u_1}{\varkappa_1^2 u_2} c''\{\,\}'' \tag{64}$$

$$\tilde{R}_{22} = \frac{\varkappa_1^2}{2\varkappa_2^2} c\{\,\} - \frac{c'}{2}\{\,\}' + c''\{\,\}'' \tag{65}$$

$$\tilde{P} = c\{\,\} + c'\{\,\}' - \frac{2(a_3^2 - \varkappa_2^2)}{\varkappa_1^2} c''\{\,\}''. \tag{66}$$

Hierin sind $\{\,\}$, $\{\,\}'$ und $\{\,\}''$ nach (60) (61) und (62) bestimmt. Geht man mit diesem Ansatz in das System (44), so erkennt man sofort, daß die Konstanten c, c', c'' die folgenden drei linearen Gleichungen erfüllen müssen

$$\frac{\varkappa_2^2}{2\varkappa_1^2} c - \frac{c'}{2} - \frac{\varkappa_2^2 u_1}{\varkappa_1^2 u_2} c'' = \frac{1}{u_1}; \quad \frac{\varkappa_1^2}{2\varkappa_2^2} c - \frac{c'}{2} + c'' = \frac{1}{u_2}; \quad c + c' - \frac{2(a_3^2 - \varkappa_2^2)}{\varkappa_1^2} c'' = -\frac{4}{u_1 + u_2}. \tag{67}$$

Diese Gleichungen sind sofort zu lösen; man erhält

$$c = \frac{2\varkappa_1^2 \varkappa_2^2 (u_1 - u_2)^2}{u_1 u_2 \varkappa^2 (u_1 \varkappa_1^2 + u_2 \varkappa_2^2)} \tag{68}$$

$$c' = -\frac{2(u_1 \varkappa_2^2 + u_2 \varkappa_1^2)}{u_1 u_2 \varkappa^2} \tag{69}$$

$$c'' = \frac{(u_1 - u_2)\varkappa_1^2}{u_1 (u_1 \varkappa_1^2 + u_2 \varkappa_2^2)}. \tag{70}$$

Damit ist die spezielle Lösung des inhomogenen Systems (46) gefunden. Man überzeugt sich durch Einsetzen von (64) (65) (66) unter Benutzung von (68) (69) (70) leicht von der Richtigkeit unserer Lösung.

Es handelt sich jetzt darum, die Gesamtlösung unseres Problems aufzufinden.

§ 9. Gesamtlösung und Reihenentwicklung.

Um die Gesamtlösung von (44) zu bilden, brauchen wir jetzt nur die Lösungen (56) (56′) (56″) des homogenen Systems (47) und die Speziallösung des inhomogenen Gleichungssystems (46) zusammenzusetzen. Dabei ist auch die Lösung (49) für Q mit heranzuziehen. Es ist von vornherein klar, daß die Konstanten B, B', B'', C_2 in (56) (56′) (56″) und (49) Null sein müssen, also für unser Problem keine Rolle spielen, da sie in unendlich weiter Entfernung vom Zentralion eine unendlich große elektrische Dichte zur Folge haben würden, wovon keine Rede sein kann. Es gilt also

$$B = B' = B'' = C_2 = 0.$$

Die Gesamtlösung von (44) lautet demzufolge

$$R_{11} = \frac{a\varkappa_2^2}{2\varkappa_1^2}\frac{3}{r^3} - \frac{a'}{2}\left[\frac{d^2\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr}\right] - a''\frac{\varkappa_2^2 u_1}{\varkappa_1^2 u_2}\left[\frac{d^2\frac{e^{-\alpha_3 r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{-\alpha_3 r}}{r}}{dr}\right] + \frac{c\varkappa_2^2}{2\varkappa_1^2}\{\} - \frac{c'}{2}\{\}' - c''\frac{\varkappa_2^2 u_1}{\varkappa_1^2 u_1}\{\}'' \tag{71}$$

$$R_{22} = \frac{a\varkappa_1^2}{2\varkappa_2^2}\frac{3}{r^3} - \frac{a'}{2}\left[\frac{d^2\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr}\right] + a''\left[\frac{d^2\frac{e^{-\alpha_3 r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{-\alpha_3 r}}{r}}{dr}\right] + \frac{c\varkappa_1^2}{2\varkappa_2^2}\{\} - \frac{c'}{2}\{\}' + c''\{\}'' \tag{72}$$

$$R_{12} = \frac{1}{2}\left[\frac{3a}{r^3} + a'\left(\frac{d^2\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr}\right) - \frac{2(\alpha_3^2-\varkappa_2^2)}{\varkappa_1^2}a''\left(\frac{d^2\frac{e^{-\alpha_3 r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{-\alpha_3 r}}{r}}{dr}\right) + c\{\} + c'\{\}' - c''\frac{2(\alpha_3^2-\varkappa_2^2)}{\varkappa_1^2}\{\}\right] + D''\left(\frac{d^2\frac{e^{-\alpha_3 r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{-\alpha_3 r}}{r}}{dr}\right) \tag{73}$$

$$R_{21} = \frac{1}{2}\left[\frac{3a}{r^3} + a'\left(\frac{d^2\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr}\right) - \frac{2(\alpha_3^2-\varkappa_2^2)}{\varkappa_1^2}a''\left(\frac{d^2\frac{e^{-\alpha_3 r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{-\alpha_3 r}}{r}}{dr}\right) + c\{\} + c'\{\}' - c''\frac{2(\alpha_3^2-\varkappa_2^2)}{\varkappa_1^2}\{\}''\right] - D''\left(\frac{d^2\frac{e^{-\alpha_3 r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{-\alpha_3 r}}{r}}{dr}\right). \tag{74}$$

Hierin ist

$$\frac{C_1}{2} = D''$$

gesetzt worden. Da wir sogleich die zusätzliche elektrische Dichte um das hervorgehobene Ion berechnen, welche als Folge des Geschwindigkeitsgradienten auftritt und dabei auch auf die Nähe des Zentralions achten müssen, benötigen wir noch einige Reihenentwicklungen, die wir zunächst angeben. Diese lauten

$$\frac{d^2\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr} = \frac{3}{r^3} - \frac{\varkappa^2}{2r} + \varkappa^4 r\left(\frac{1}{2} - \frac{3}{3!} + \frac{3}{4!}\right) - \cdots \tag{75}$$

$$\frac{d^2\frac{e^{-\alpha_3 r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{-\alpha_3 r}}{r}}{dr} = \frac{3}{r^3} - \frac{\alpha_3^2}{2r} + \alpha_3^4 r\left(\frac{1}{2} - \frac{3}{3!} + \frac{3}{4!}\right) - \cdots \tag{76}$$

$$\{\} = \tilde{\alpha}\left(\frac{6}{\varkappa^4 r^3} - \frac{1}{4}r + \cdots\right) \tag{77}$$

$$\{\}' = -\frac{\tilde{\alpha}}{2\varkappa^5}\left[-\frac{45}{4}\frac{\varkappa}{r^3} + \frac{15}{8}\frac{\varkappa^3}{r} + \frac{3}{96}\varkappa^5 r\cdots\right] \tag{78}$$

$$\{\}'' = -\frac{\tilde{\alpha}}{(\alpha_3^2-\varkappa^2)^2}\left[-\frac{6}{r^3} + \frac{\alpha_3^2}{r} + r\left(-\frac{\varkappa^2\alpha_3^2}{2} + \frac{\varkappa^4}{4}\right)\cdots\right]. \tag{79}$$

Wir wollen jetzt die zusätzliche elektrische Dichte um das Zentralion berechnen, welche als Folge des Geschwindigkeitsgradienten auftritt.

§ 10. Berechnung der zusätzlichen elektrischen Dichte um das hervorgehobene Ion, die als Folge des Geschwindigkeitsgradienten auftritt.

Wir haben jetzt alle Formeln in der Hand, um die elektrische Zusatzdichte um das Zentralion zu berechnen. Nennen wir das zusätzliche Potential um das Ion (1) Ψ_1 und das entsprechende Zu-

satzpotential um das Ion (2): Ψ_2, so gilt nach (22) (26) (31) und (34)

$$\triangle \Psi_1 = -\frac{4\pi}{n_1 D}[e_1 G_{11} + e_2 G_{12}] \qquad \triangle \Psi_2 = -\frac{4\pi}{n_2 D}[e_1 G_{21} + e_2 G_{22}]. \tag{80}$$

Folglich ist die elektrische Zusatzdichte Π_1 um das Ion (1) bzw. die Dichte Π_2 um das Ion (2)

$$\Pi_1 = \frac{1}{n_1}[e_1 G_{11} + e_2 G_{12}] \qquad \Pi_2 = \frac{1}{n_2}[e_1 G_{21} + e_2 G_{22}]. \tag{81}$$

Führen wir die R_{ik} ein, so ergibt sich unter Benutzung von (38) (39)

$$\Pi_1 = \frac{1}{n_1}[e_1 R_{11} + e_2 R_{12}]\, 3 \sin\vartheta \cos\vartheta \cos\varphi \qquad \Pi_2 = \frac{1}{n_2}[e_1 R_{21} + e_2 R_{22}]\, 3 \sin\vartheta \cos\vartheta \cos\varphi. \tag{82}$$

Die R_{ik} sind uns vermöge (71) bis (74) bekannt; indessen sind die Konstanten a, a', a'' und D' zunächst noch willkürlich. Um diese Konstanten zu ermitteln, müssen wir bedenken, daß die elektrische Zusatzdichte an der Stelle des Zentralions nicht unendlich große Werte annehmen kann. Wir müssen daher Π_1 und Π_2 bilden und diese Ausdrücke in eine Reihe entwickeln, wobei wir die Reihenentwicklungen (75) bis (79) benutzen. Am einfachsten übersieht man die Verhältnisse, indem wir eine Tabelle aufschreiben, in der erstens die Koeffizienten von $\frac{1}{r}$ und $\frac{1}{r^3}$ der Reihenentwicklung für

$$\frac{3}{r^3};\ \frac{d^2\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr};\ \frac{d^2\frac{e^{-a_3 r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\frac{e^{-a_3 r}}{r}}{dr};\ \{\};\ \{\}';\ \{\}''$$

stehen. Diese Koeffizienten sind in den ersten beiden Horizontalreihen der folgenden Tab. I angegeben. In den weiteren vier Horizontalreihen stehen die Koeffizienten, mit denen die eben genannten Ausdrücke nach (71) bis (74) zu multiplizieren sind, um entsprechend die Koeffizienten von $\frac{1}{r}$ bzw. $\frac{1}{r^3}$ in der Entwicklung für die Funktionen R_{11}, R_{22}, R_{12} und R_{21} zu ergeben. So ist z. B. sofort der Koeffizient, welcher bei $\frac{1}{r}$ steht, in der Reihenentwicklung für R_{11} hinzuschreiben. Für diesen ergibt sich beispielsweise nach Tab. I

$$\frac{a'\varkappa^2}{4} + \frac{\varkappa_2^2 u_1}{\varkappa_1^2 u^2}\frac{a''}{2}a_3^2 + \frac{c'}{2}\frac{15}{16}\frac{\tilde{\alpha}}{\varkappa_2} + \frac{\varkappa_2^2 u_1}{\varkappa_1^2 u_2 (a_3^2 - \varkappa^2)^2}c''\tilde{\alpha}\, a_3^2$$

Tabelle I.

$\frac{1}{r}$	0	$-\frac{\varkappa^2}{2}$	$-\frac{a_3^2}{2}$	0	$-\frac{15}{16}\frac{\tilde{a}}{\varkappa^2}$	$-\frac{\tilde{a}\, a_3^2}{(a_3^2-\varkappa^2)^2}$
$\frac{1}{r^3}$	3	3	3	$\frac{6\tilde{a}}{\varkappa^4}$	$\frac{45}{8}\frac{\tilde{a}}{\varkappa^4}$	$\frac{6\tilde{a}}{(a_3^2-\varkappa^2)^2}$
R_{11}	$\frac{a\varkappa_2^2}{2\varkappa_1^2}$	$-\frac{a'}{2}$	$-\frac{\varkappa_2^2 u_1}{\varkappa_1^2 u_2}a''$	$\frac{\varkappa_2^2}{2\varkappa_1^2}c$	$-\frac{c'}{2}$	$-\frac{\varkappa_2^2 u_1}{\varkappa_1^2 u_2}c''$
R_{22}	$\frac{a\varkappa_1^2}{2\varkappa_2^2}$	$-\frac{a'}{2}$	a''	$\frac{\varkappa_1^2}{2\varkappa_2^2}c$	$-\frac{c'}{2}$	c''
R_{12}	$\frac{a}{2}$	$\frac{a'}{2}$	$-\frac{(a_3^2-\varkappa_2^2)}{\varkappa_1^2}a'' + D''$	$\frac{c}{2}$	$\frac{c'}{2}$	$-\frac{(a_3^2-\varkappa_2^2)}{\varkappa_1^2}c''$
R_{21}	$\frac{a}{2}$	$\frac{a'}{2}$	$-\frac{(a_3^2-\varkappa_2^2)}{\varkappa_1^2}a'' - D''$	$\frac{c}{2}$	$\frac{c'}{2}$	$-\frac{(a_3^2-\varkappa_2^2)}{\varkappa_1^2}c''$

Wir kennen damit die Koeffizienten von $\frac{1}{r}$ und $\frac{1}{r^3}$ in der Reihenentwicklung für $e_1 R_{11} + e_2 R_{12}$ bzw. $e_1 R_{21} + e_2 R_{22}$ und erhalten hieraus die folgenden vier Gleichungen, denen die Konstanten a, a', a'' und D'' zu genügen haben. Diese sind dann nach a, a', a'' und D'' aufzulösen und damit ist nach (82) die zusätzliche elektrische Dichte in der Wolke um das Ion (1) und (2) bekannt. Die vier linearen Gleichungen für a, a', a'' und D'' lauten

$$
\begin{aligned}
&e_1\left[\frac{a'\varkappa^2}{4} + a''\frac{\varkappa_2^2 u_1}{\varkappa_1^2 u_2}\frac{a_3^2}{2} + c'\frac{15}{32}\frac{\tilde{\alpha}}{\varkappa^2} + c''\frac{\varkappa_2^2 u_1}{\varkappa_1^2 u_2}\frac{\tilde{\alpha}a_3^2}{(a_3^2-\varkappa^2)^2}\right]\\
&+e_2\left[-\frac{a'\varkappa^2}{4} + a''\frac{(a_3^2-\varkappa_2^2)}{\varkappa_1^2}\frac{a_3^2}{2} - c'\frac{15}{32}\frac{\tilde{\alpha}}{\varkappa^2} + c''\frac{(a_3^2-\varkappa_2^2)}{\varkappa_1^2}\frac{\tilde{\alpha}a_3^2}{(a_3^2-\varkappa^2)^2} - \frac{D''a_3^2}{2}\right] = 0\\
&e_1\left[\frac{3a\varkappa_2^2}{2\varkappa_1^2} - \frac{3a'}{2} - 3a''\frac{\varkappa_2^2 u_1}{\varkappa_1^2 u_2} + c\frac{6\tilde{\alpha}}{\varkappa^4}\frac{\varkappa_2^2}{2\varkappa_1^2} - c'\frac{45}{16}\frac{\tilde{\alpha}}{\varkappa^4} - c''\frac{\varkappa_2^2 u_1}{\varkappa_1^2 u_2}\frac{6\tilde{\alpha}}{(a_3^2-\varkappa^2)^2}\right]\\
&+e_2\left[\frac{3a}{2} + \frac{3a'}{2} - 3a''\frac{(a_3^2-\varkappa_2^2)}{\varkappa_1^2} + c\frac{6\tilde{\alpha}}{2\varkappa^4} + c'\frac{45}{16}\frac{\tilde{\alpha}}{\varkappa^4} - c''\frac{6\tilde{\alpha}}{(a_3^2-\varkappa^2)^2}\frac{(a_3^2-\varkappa_2^2)}{\varkappa_1^2} + 3D''\right] = 0\\
&e_1\left[-\frac{a'\varkappa^2}{4} + a''\frac{(a_3^2-\varkappa_2^2)}{\varkappa_1^2}\frac{a_3^2}{2} - c'\frac{15}{32}\frac{\tilde{\alpha}}{\varkappa^2} + c''\frac{(a_3^2-\varkappa_2^2)}{\varkappa_1^2}\frac{\tilde{\alpha}a_3^2}{(a_3^2-\varkappa^2)^2} + \frac{D''a_3^2}{2}\right]\\
&+e_2\left[\frac{a'\varkappa^2}{4} - a''\frac{a_3^2}{2} + c'\frac{15}{32}\frac{\tilde{\alpha}}{\varkappa^2} - c''\frac{\tilde{\alpha}a_3^2}{(a_3^2-\varkappa^2)^2}\right] = 0\\
&e_1\left[\frac{3a}{2} + \frac{3a'}{2} - 3a''\frac{(a_3^2-\varkappa_2^2)}{\varkappa_1^2} + c\frac{6\tilde{\alpha}}{2\varkappa^4} + c'\frac{45}{16}\frac{\tilde{\alpha}}{\varkappa^4} - c''\frac{6\tilde{\alpha}}{(a_3^2-\varkappa^2)^2}\frac{(a_3^2-\varkappa_2^2)}{\varkappa_1^2} - 3D''\right]\\
&+e_2\left[\frac{3a\varkappa_1^2}{2\varkappa_2^2} - \frac{3a'}{2} + 3a'' + c\frac{6\tilde{\alpha}}{\varkappa^4}\frac{\varkappa_1^2}{2\varkappa_2^2} - c'\frac{45}{16}\frac{\tilde{\alpha}}{\varkappa^4} + c''\frac{6\tilde{\alpha}}{(a_3^2-\varkappa^2)^2}\right] = 0.
\end{aligned}
\tag{83}
$$

Die Lösungen dieser Gleichungen (83) für a, a', a'' und D'' lauten

$$
\begin{aligned}
a &= -\frac{2\tilde{\alpha}}{\varkappa^4}c\\
a' &= -\frac{15}{8}\frac{\tilde{\alpha}}{\varkappa^4}c'\\
a'' &= -\frac{2\tilde{\alpha}}{(a_3^2-\varkappa^2)^2}c''; \quad D'' = 0,
\end{aligned}
\tag{84}
$$

worin c, c', c'' vermöge (68) (69) (70) gegeben sind. Tragen wir diese Werte in (71) bis (74) ein, so erhalten wir für R_{11}, R_{22}, R_{12} und R_{21} bekannte Ausdrücke, die wir setzen können:

$$
\begin{aligned}
R_{11} &= \frac{\tilde{\alpha}}{\varkappa^4}\frac{\varkappa_2^2}{\varkappa_1^2}c\left\{\frac{e^{-\varkappa r}}{2}(\,) - [\,]\right\}_1 + \frac{1}{16}\frac{\tilde{\alpha}}{\varkappa^4}c'\{e^{-\varkappa r}(\,)' + 15e^{-\varkappa r}[\,]'\}_2\\
&\quad + \frac{\tilde{\alpha}}{(a_3^2-\varkappa^2)}\frac{\varkappa_2^2 u_1}{\varkappa_1^2 u_2}c''\{e^{-\varkappa r}(\,)'' + 2e^{-\alpha_3 r}[\,]''\}_3\\
R_{22} &= \frac{\tilde{\alpha}}{\varkappa^4}\frac{\varkappa_1^2}{\varkappa_2^2}c\left\{\frac{e^{-\varkappa r}}{2}(\,) - [\,]\right\}_1 + \frac{1}{16}\frac{\tilde{\alpha}}{\varkappa^4}c'\{e^{-\varkappa r}(\,)' + 15e^{-\varkappa r}[\,]'\}_2\\
&\quad - \frac{\tilde{\alpha}}{(a_3^2-\varkappa^2)}c''\{e^{-\varkappa r}(\,)'' + 2e^{-\alpha_3 r}[\,]'\}_3\\
R_{12} &= R_{21} = \frac{\tilde{\alpha}}{\varkappa^4}c\left\{\frac{e^{-\varkappa r}}{2}(\,) - [\,]\right\}_1 + \frac{1}{16}\frac{\tilde{\alpha}}{\varkappa^4}c'\{e^{-\varkappa r}(\,)' + 15e^{-\varkappa r}[\,]'\}_2\\
&\quad + \frac{\tilde{\alpha}}{(a_3^2-\varkappa^2)^2}\frac{(a_3^2-\varkappa_2^2)}{\varkappa_1^2}c''\{e^{-\varkappa r}(\,)'' + 2e^{-\alpha_3 r}[\,]''\}_3.
\end{aligned}
\tag{85}
$$

Hierin sind zur Abkürzung gesetzt

$$\begin{aligned}
(\,) &= \varkappa^3 + \frac{3\varkappa^2}{r} + \frac{6\varkappa}{r^2} + \frac{6}{r^3}\\
(\,)' &= 2\varkappa^4 r - \frac{15\varkappa^2}{r} - \frac{45\varkappa}{r^2} - \frac{45}{r^3}\\
(\,)'' &= a_3^2\left(\varkappa + \frac{1}{r}\right) - \varkappa^3 - \frac{3\varkappa^2}{r} - \frac{6\varkappa}{r^2} - \frac{6}{r^3}\\
[\,] &= \frac{3}{r^3}\\
[\,]' &= \frac{d^2\dfrac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\dfrac{e^{-\varkappa r}}{r}}{dr} = e^{-\varkappa r}\left(\frac{\varkappa^2}{r} + \frac{3\varkappa}{r^2} + \frac{3}{r^3}\right)\\
[\,]'' &= \frac{d^2\dfrac{e^{-a_3 r}}{r}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\dfrac{e^{-a_3 r}}{r}}{dr} = e^{-a_3 r}\left(\frac{a_3^2}{r} + \frac{3a_3}{r^2} + \frac{3}{r^3}\right).
\end{aligned} \tag{86}$$

Die Ausdrücke $\{\,\}_1, \{\,\}_2$ bzw. $\{\,\}_3$ können auch gesetzt werden

$$\begin{aligned}
\{\,\}_1 &= \frac{e^{-\varkappa r}}{2}\left(\varkappa^3 + \frac{3\varkappa^2}{r} + \frac{6\varkappa}{r^2}\right)\\
\{\,\}_2 &= 2\varkappa^4 r e^{-\varkappa r}\\
\{\,\}_3 &= e^{-a_3 r}\left[\frac{2a_3^2}{r} + \frac{6a_3}{r^2} + \frac{3}{r^3}\right] + e^{-\varkappa r}\left[a_3^2\varkappa + \frac{a_3^2}{r} - \varkappa^3 - \frac{3\varkappa^2}{r} - \frac{6\varkappa}{r^2} - \frac{6}{r^3}\right].
\end{aligned} \tag{87}$$

Man erkennt, daß die Ausdrücke für R_{11}, R_{22}, R_{12}, R_{21} unverhältnismäßig komplizierter sind als in dem früher behandeltem Falle binärer Elektrolyte mit Ionen gleicher Beweglichkeit. Mit den eingeführten Abkürzungen ist die elektrische Zusatzdichte Π_1 um das Ion (1) bestimmt vermöge:

$$-\frac{n_1\Pi_1}{S} = \tilde{\alpha}\left[\frac{c}{\varkappa^4}\{\,\}_1\left(e_1\frac{\varkappa_2^2}{\varkappa_1^2} + e_2\right) + \frac{1}{16}\frac{c'}{\varkappa^4}\{\,\}_2(e_1 - e_2) + \frac{c''}{(a_3^2-\varkappa^2)^2}\{\,\}_3\left(e_1\frac{\varkappa_2^2 u_1}{\varkappa_1^2 u_2} + e_2\frac{a_3^2-\varkappa_2^2}{\varkappa_1^2}\right)\right]. \tag{88}$$

Hierin ist S nach (40) gegeben. Entsprechend ergibt sich für die elektrische Zusatzdichte Π_2 um das Ion (2)

$$-\frac{n_2\Pi_2}{S} = \tilde{\alpha}\left[\frac{c}{\varkappa^4}\{\,\}_1\left(e_1 + e_2\frac{\varkappa_1^2}{\varkappa_2^2}\right) + \frac{1}{16}\frac{c'}{\varkappa^4}\{\,\}_2(e_2 - e_1) + \frac{c''}{(a_3^2-\varkappa^2)^2}\{\,\}_3\left(e_1\frac{a_3^2-\varkappa_2^2}{\varkappa_1^2} - e_2\right)\right]. \tag{89}$$

Nun ist wegen der Bedingung der Neutralität

$$e_1\varkappa_2^2 + e_2\varkappa_1^2 = 0. \tag{90}$$

Kürzen wir weiter ab

$$\begin{aligned}
e_1 - e_2 &= \beta\\
e_1\frac{\varkappa_2^2 u_1}{\varkappa_1^2 u_2} + e_2\frac{a_3^2-\varkappa_2^2}{\varkappa_1^2} &= \zeta\\
e_1\frac{a_3^2-\varkappa_2^2}{\varkappa_1^2} - e_2 &= \mu,
\end{aligned} \tag{91}$$

so wird

$$\begin{aligned}
-\frac{n_1\Pi_1}{S} &= \tilde{\alpha}\left[\frac{1}{16}\frac{c'}{\varkappa^4}2\varkappa^4\beta r e^{-\varkappa r} + \frac{c''}{(a_3^2-\varkappa^2)^2}\zeta\{\,\}_3\right]\\
-\frac{n_2\Pi_2}{S} &= \tilde{\alpha}\left[-\frac{1}{16}\frac{c'}{\varkappa^4}2\varkappa^4\beta r e^{-\varkappa r} + \frac{c''}{(a_3^2-\varkappa^2)^2}\mu\{\,\}_3\right].
\end{aligned} \tag{92}$$

Der Ausdruck für die elektrische Zusatzdichte in Abhängigkeit von ϑ und φ ist genau der, welcher der Fig. 1 entspricht. Die Abhängigkeit von der Entfernung r vom Zentralion ist auch von ganz

ähnlichem Verlauf wie Fig. 2, wie man leicht überlegt. Weiter ist im allgemeinen Fall

$$\Pi_1 + -\Pi_2 . \tag{93}$$

Wir wollen jetzt den Zusatzkoeffizienten der inneren Reibung berechnen.

§ 11. Berechnung des Zusatzkoeffizienten der inneren Reibung.

Die im vorhergehenden Paragraphen berechnete zusätzliche Elektrizitätsdichte der Ionenwolke, welche eine Folge des linearen Gradienten der Geschwindigkeit ist und durch (92) gegeben ist, übt auf das Zentralion, wie wir schon früher sahen, eine Kraftwirkung parallel der x-Richtung aus. Es ist nun möglich, die scherende Kraftwirkung zu berechnen, welche von den rascher eilenden Ionen durch ein Quadratzentimeter, das senkrecht zum Gradienten der Geschwindigkeit gelegen ist, auf die langsameren Ionen ausgeübt wird. Zuvor müssen wir erst die Kraft parallel der x-Richtung ausrechnen, welche auf das Zentralion (1) bzw. (2) einwirkt, soweit nur die in Fig. 4 durch Schraffur angedeuteten Teile des Raumes wirksam sind.

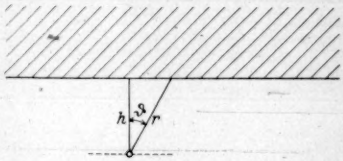


Fig. 4.

Die Kraft auf das Zentralion (1) parallel der x-Richtung ergibt sich zu

$$H_1(h) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\cos\vartheta=\frac{h}{r}}^{\cos\vartheta=1} d\vartheta \int_h^{\infty} e_1 \frac{\Pi_1}{D} \sin^2\vartheta \cos\varphi \, dr . \tag{94}$$

Entsprechend ergibt sich die Kraftwirkung auf das Zentralion (2) parallel der x-Richtung zu

$$H_2(h) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\cos\vartheta=\frac{h}{r}}^{\cos\vartheta=1} d\vartheta \int_h^{\infty} e_2 \frac{\Pi_2}{D} \sin^2\vartheta \cos\varphi \, dr . \tag{95}$$

In diese Ausdrücke (94) bzw. (95) führen wir Π_1 bzw. Π_2 vermöge (92) ein und erhalten nach Ausführung der Quadraturen über φ und ϑ

$$\left.\begin{aligned} H_1(h) &= -\frac{3e_1\pi}{4D}\tilde{\alpha}\int_h^{\infty}\left(1-\frac{2h^2}{r^2}+\frac{h^4}{r^4}\right)\left[\frac{c'}{8}r\beta e^{-\varkappa r}+\frac{c''}{(a_3^2-\varkappa^2)^2}\zeta\{\}_3\right]dr \\ H_2(h) &= -\frac{3e_2\pi}{4D}\tilde{\alpha}\int_h^{\infty}\left(1-\frac{2h^2}{r^2}+\frac{h^4}{r^4}\right)\left[-\frac{c'}{8}r\beta e^{-\varkappa r}+\frac{c''}{(a_3^2-\varkappa^2)^2}\mu\{\}_3\right]dr . \end{aligned}\right\} \tag{96}$$

Die Kraft, welche durch ein Quadratzentimeter, das senkrecht zum Geschwindigkeitsgefälle gelegen ist, übertragen wird, ist

$$F = F_1 + F_2 , \tag{97}$$

worin

$$\left.\begin{aligned} F_1 &= n_1\int_0^{\infty} H_1(h)\,dh \\ F_2 &= n_2\int_0^{\infty} H_2(h)\,dh . \end{aligned}\right\} \tag{98}$$

Diese Integrale (98) lassen sich nun ausführen, wobei man auch von den Formeln Gebrauch macht

$$\int_0^{\infty} dh \int_h^{\infty} \frac{e^{-\varkappa r}}{r} dr = \frac{1}{\varkappa}$$

$$\int_0^{\infty} h^2 dh \int_h^{\infty} \frac{e^{-\varkappa r}}{r} dr = \frac{2}{3}\frac{1}{\varkappa^3}$$

$$\int_0^{\infty} h^4 dh \int_h^{\infty} \frac{e^{-\varkappa r}}{r} dr = \frac{24}{5}\frac{1}{\varkappa^5} .$$

Die sonst noch auftretenden Integrale lassen sich ebenfalls berechnen. Wir geben hier gleich das Resultat dieser nicht schwierigen aber außerordentlich mühsamen Rechnungen zunächst für den Spezialfall binärer Elektrolyte ($e_1 = -e_2 = e$) an[1]). Für F_1 und F_2 resultieren die Ausdrücke

$$\left.\begin{aligned} F_1 &= -\frac{3}{4}\frac{\pi\tilde{\alpha}e}{D}\left\{\frac{c'}{8}\beta\frac{16}{15}\frac{1}{\varkappa^3} + \frac{2c''}{\varkappa^2}\zeta\frac{16}{15}\frac{1}{\varkappa}(1-\sqrt{2})^2\right\} \\ F_2 &= +\frac{3}{4}\frac{\pi\tilde{\alpha}e}{D}\left\{-\frac{c'}{8}\beta\frac{16}{15}\frac{1}{\varkappa^3} + \frac{2c''}{\varkappa^2}\mu\frac{16}{15}\frac{1}{\varkappa}(1-\sqrt{2})^2\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{99}$$

d h. es wird

$$F = F_1 + F_2 = -\frac{3}{4}\frac{\pi\tilde{\alpha}}{D}\left\{\frac{c'}{8}\beta^2\frac{16}{15}\frac{1}{\varkappa^3} + \frac{2c''}{\varkappa^2}\frac{16}{15}\frac{1}{\varkappa}(1-\sqrt{2})^2(e_1\zeta + e_2\mu)\right\}. \tag{100}$$

Nun ist nach (43)

$$\left.\begin{aligned} \varkappa_1^2 &= \frac{4\pi}{DkT}\frac{N}{1000}\gamma\varepsilon^2 z^2 \\ \varkappa_2^2 &= \frac{4\pi}{DkT}\frac{N}{1000}\gamma\varepsilon^2 z^2 \\ \varkappa^2 &= \frac{8\pi}{DkT}\frac{N}{1000}\gamma\varepsilon^2 z^2 \\ (N &= 6{,}06\times 10^{23};\quad \varepsilon = 4{,}77\times 10^{-10}\text{ e. s. e.}) \end{aligned}\right\} \tag{101}$$

Dabei ist angenommen, daß eine Molekel in 1 Ion der Sorte 1 und 1 Ion der Sorte 2 dissoziiert; den absoluten Betrag der Wertigkeit der Ionen nennen wir z.

Nach (69) (70) ist

$$c' = -\frac{u_1+u_2}{u_1u_2} \qquad c'' = \frac{(u_1-u_2}{u_1(u_1+u_2)}$$

weiter ist nach (91)

$$e_1\zeta + e_2\mu = \frac{\varepsilon^2 z_2}{u_2}(u_1-u_2)$$

$$\beta^2 = 4\varepsilon^2 z^2.$$

$$F = \frac{1}{60}\frac{\tilde{b}\sqrt{N}\sqrt{\gamma}\,z}{\sqrt{DkT}\sqrt{8000\,\pi}}\left\{\frac{u_1+u_2}{2u_1u_2} - \frac{2(u_1-u_2)^2(1-\sqrt{2})^2}{u_1u_2(u_1+u_2)}\right\}. \tag{102}$$

Der Zusatzkoeffizient A der inneren Reibung ist also für binäre Elektrolyte:

$$A = \frac{1}{60}\frac{\sqrt{N}\,\varepsilon z}{\eta_0\sqrt{DkT}\sqrt{8000\,\pi}}\left\{\frac{u_1+u_2}{2u_1u_2} - \frac{2(u_1-u_2)^2(1-\sqrt{2})^2}{u_1u_2(u_1+u_2)}\right\} \tag{103}$$

oder

$$A = \frac{e}{60\,\eta_0\sqrt{DkT}}\,0{,}49\times 10^{10}\left\{\frac{u_1+u_2}{2u_1u_2} - \frac{2(u_1-u_2)^2(1-\sqrt{2})^2}{u_1u_2(u_1+u_2)}\right\}. \tag{104}$$

Sind die Beweglichkeiten der Ionen in diesem Fall einander gleich, so erhalten wir unser schon früher abgeleitetes Resultat

$$\left.\begin{aligned} u_1 &= u_2 \\ A &= \frac{0{,}491\times 10^{10}\,e}{60\,\eta_0\,u\sqrt{DkT}} \end{aligned}\right\} \tag{105}$$

§ 12. Diskussion des Grenzgesetzes der Viskosität an speziellen Beispielen.

Wir wollen jetzt die A-Koeffizienten für einige Elektrolyte berechnen. Zu dem Zweck benötigen wir noch den Zusammenhang zwischen den Größen u_i und den Ausdrücken, die man in der physikalischen Chemie schlechthin als Beweglichkeiten bezeichnet. Wir nennen letztere l_i; das Äquivalentleitvermögen bei unendlicher Verdünnung Λ_∞^* in praktischen Einheiten ($\text{Ohm}^{-1}\,\text{cm}^2$) ist dann gegeben durch

$$\Lambda_\infty^* = \sum_i l_i. \tag{106}$$

1) Der allgemeine Fall ist in einer demnächst erscheinenden Arbeit von E. L. Vernon und mir behandelt.

Der Zusammenhang zwischen den l_i und den u_i ist bestimmt durch

$$u_i = \frac{1}{\varrho_i} = \frac{l_i}{15{,}35 \times z_i} 10^8 . \tag{107}$$

Der Koeffizient A wird dann unter Benutzung der l_i

$$A = \frac{1{,}45 \cdot z^2}{\eta_0 \sqrt{2DT}} \left\{ \frac{l_1 + l_2}{4 l_1 l_2} - \frac{(l_1 - l_2)^2 (1 - \sqrt{2})^2}{l_1 l_2 (l_1 + l_2)} \right\} . \tag{108}$$

In der folgenden Tab. II sind zunächst die den Beispielen angepaßten Ionenbeweglichkeiten wiedergegeben.

Tabelle II.

Ionenäquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung in Wasser von 18° C.

Ion	l	Ion	l
Li	33,4	Cl	65,4
NO_3	61,8	H	315
IO_3	34	Mg	45,5
K	64,5	SO_4	68
I	67,4		

Weiter ist für Wasser als Lösungsmittel bei 18° C bzw. 25° C

$$(\eta_0)_{18°} = 0{,}0106; \quad (D)_{18°} = 81{,}3$$
$$(\eta_0)_{25°} = 0{,}00894; \quad (D)_{25°} = 78{,}8.$$

Damit ergeben sich die A-Koeffizienten für eine Reihe von Elektrolyten, die wir in der folgenden Tab. III angeben.

Tabelle III.

Elektrolyt	A_{theor}	$A_{exp.}$	t^0 C
$LiNO_3$	0,0069		18°
$LiIO_3$	0,0095		18°
KI	0,0048		18°
KCl	0,0049	0,0052	18°
$LiCl$	0,0067		18°
HCl	0,0021		18°
HNO_3	0,0021	0,0023	18°
$MgSO_4$	0,022		18°

Diese A-Werte besitzen quantitativen Charakter und es ist eine rein experimentelle Frage, wie genau die A-Koeffizienten bestimmt werden können. Die Werte von Joy und Wolfenden stimmen ausgezeichnet mit dem von der Theorie geforderten überein. Die Viskositätsänderungen sind nach (8) außerordentlich gering und ich glaube, daß es äußerste experimentelle Präzision erfordert, um unser Grenzgesetz zu prüfen. Für die anderen in Tab. III angegebenen Elektrolyte bestehen noch keine genauen Messungen; diese müssen in Zukunft erst ausgeführt werden. Die Tab. III gibt den Wertigkeitseinfluß deutlich wieder; je höherwertig der Elektrolyt ist, um so höher steigen die A-Koeffizienten an. Auch der Einfluß der Ionenbeweglichkeiten tritt beim Vergleich der Koeffizienten für $LiCl$ und HCl deutlich hervor. Interessant ist ferner die Bemerkung, daß bei genügend verdünnten Lösungen meist immer eine positive zusätzliche Viskosität auftritt, wie man auf Grund der Formel (108) erkennt; d. h. die Viskosität der starken elektrolytischen Lösungen ist in den allermeisten Fällen immer größer als die des reinen Lösungsmittels. Natürlich treten bei konzentrierteren Lösungen Effekte auf, welche zum Teil im Sinne einer negativen Viskositätsänderung wirksam sein können. Der Depolymerisationseffekt der Dipolmolekeln wirkt sicherlich in einem solchen Sinne. Dieser Effekt muß linear mit der Konzentration sein, kann aber vorerst nicht berechnet werden. Der kürzlich von Finkelstein berechnete Effekt der Wirkung der Relaxation der Dipolmolekeln des Lösungsmittels auf die Zähigkeit der Lösung hat eine positive Wirkung und verläuft nach Finkelstein linear mit der Konzentration. Indessen sind die Finkelsteinschen Überlegungen nicht quantitativ. Weiter ist im Gebiete kon-

zentrierterer Lösungen über die interionischen Wirkungen, also die Abänderungen vom Coulombschen Gesetz, die Heranziehung der quantenmechanischen echten chemischen Kräfte und der Dispersionskräfte, welche bei Gasen den Van der Waalsschen Kräften entsprechen, bis heute nur wenig bekannt. Auch die Wechselwirkung zwischen den Molekeln des Lösungsmittels und den Ionen ist im Gebiete konzentrierterer Lösungen von Wichtigkeit. Obwohl wir diese Verhältnisse noch nicht übersehen können, so bin ich doch überzeugt, daß das Studium der Viskositätsvorgänge mancherlei interessanten Aufschluß über die Struktur elektrolytischer Lösungen bringen wird.

Im Gebiete verdünnter Lösungen indessen ist unsere Theorie quantitativ. Es dürfte von großem Interesse sein, hier die gewonnenen theoretischen Ergebnisse mit einer systematischen experimentellen Untersuchung zu vergleichen, die in Zukunft auszuführen sein wird.

In den folgenden Tab. V und VI geben wir noch den Einfluß der Temperatur und der Dielektrizitätskonstante auf den Koeffizienten A wieder. Dabei sind als Beweglichkeiten benutzt die der Tab. IV; man erkennt, daß im allgemeinen die Koeffizienten mit wachsender Temperatur ansteigen. Jedoch ist zu bemerken, daß die innere Reibung des Elektrolyten abnimmt, da das Produkt $A\eta_0$ mit steigender Temperatur abnimmt; weiter ist interessant, daß die Koeffizienten A mit abnehmender Dielektrizitätskonstante im allgemeinen abnehmen.

Tabelle IV.

Ionenäquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung für verschiedene Temperaturen.

Ion	0°	18°	25°	50°	75°	100°
Li	19,2	33	40	—	—	118
NO_3	40,2	61,8	71	104	140	187
K	40,6	64,5	74,8	115	159	198
Cl	41,3	65,4	76,3	116	160	208
H	223	315	351	465	565	636

Tabelle V.

A-Koeffizienten für verschiedene Temperaturen für H_2O als Lösungsmittel.

Elektrolyt	0°	18°	25°	50°	75°	100°
$LiNO_3$	0,0065	0,0069	0,0069	—	—	0,0084
KCl	0,0045	0,0049	0,0051	0,0054	0,0058	0,0062
HCl	0,0018	$0{,}0020_6$	$0{,}0021_4$	0,0025	0,0029	0,0033

Tabelle VI.

Einfluß des Lösungsmittels auf die A-Koeffizienten. ($t = 25^0$ C)

	D	$100\ \eta^0$	A_{KCl}	A_{LiCl}
H_2O	79	0,894	0,0051	0,0067
Methylalkohol	30	0,545	0,0190	0,0237

In einer demnächst erscheinenden Arbeit werde ich gemeinsam mit Herrn Vernon von der hiesigen Universität das Grenzgesetz der Viskosität für den allgemeinen Fall beliebiger einfacher Elektrolyte ausführlich diskutieren[1]).

Zusammenfassung.

Die früher für den Spezialfall binärer Elektrolyte mit Ionen gleicher Beweglichkeit entwickelten Rechnungen über den Konzentrationsverlauf der Viskosität in verdünnten Lösungen sind auf beliebige einfache Elektrolyte erweitert worden. Die Ergebnisse der ziemlich verwickelten Rechnungen sind zunächst für binäre Elektrolyte diskutiert. Die Ergebnisse der Theorie stehen in bester Übereinstimmung mit dem Experiment. Die allgemeine Diskussion wird in einer weiteren Notiz folgen.

1) Diese Arbeit erscheint im Journ. Amer. Chem. Soc.

Köln, Universität, z. Z. Madison Wisc. U. S. A.

Die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Polarisation einiger Benzolderivate.

Von Egon Bretscher.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Molekularpolarisation verdünnter Lösungen. Diese Frage scheint mir aus folgendem Grunde einer Untersuchung wert:

Es besteht bekanntlich ein weitgehender Parallelismus zwischen den verschiedenen elektrischen und magnetischen Eigenschaften eines Körpers. So befolgen beispielsweise die Molekularpolarisation P und die magnetische Suszeptibilität pro Gramm-Molekül das gleiche Temperaturgesetz: $P = A + \frac{B}{T}$. Dabei besitzt P nach der klassischen Theorie (Langevin-Debye) den Wert $B = \frac{4\pi N \mu^2}{9kT}$. A trägt der diamagnetischen Polarisation Rechnung im Falle eines magnetisierten Körpers und der Elektronenpolarisation im Falle eines Dielektrikums. Dieser Ausdruck der Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation ist nach Van Vleck[1]) auch in der neuen Quantenmechanik erhalten geblieben.

Allerdings hat es sich gezeigt, daß im magnetischen Falle z. B. bei NO-Gas, interessante Abweichungen vom $1/T$-Gesetz existieren (Aharoni-Scherrer, Bitter, Stössel[2]), die von Van Vleck[3]) vorausgesagt worden sind. Sie rühren daher, daß die NO-Molekel einen $^2\pi$-Zustand zum Grundzustand hat mit einer Dublettaufspaltung von 120,6 cm^{-1}. Da die eine Molekülsorte diamagnetisch (kein permanentes Moment, $\mu = 0$) und die andere paramagnetisch ist ($\mu = 2$ Bohrsche Magnetonen), und die Gleichgewichtskonzentrationen sich mit der Temperatur ändern, so gilt das Langevinsche Gesetz nicht: P gegen $1/T$ aufgetragen, gibt keine Gerade.

Es ist anzunehmen, daß es Moleküle gibt, die in ihrem dielektrischen Verhalten ähnliche Anomalien aufweisen, wie sie beim Paramagnetismus des NO-Gases gefunden wurden; d. h. es muß Moleküle geben, welche in zwei oder mehr Zuständen existieren können, denen verschiedene elektrische Momente zukommen.

Damit die Existenz solcher sich im elektrischen Moment unterscheidenden Modifikationen bemerkbar wird, müssen die Energien dieser Zustände sich in der Größenordnung um $\Delta E \sim kT$ unterscheiden.

Abweichungen vom Debyeschen Gesetz sind in der Literatur an einigen Stellen angegeben. Ich führe nur die folgenden drei auf, da die übrigen schon in einer Arbeit von Zahn[1]) zusammengestellt sind.

O. Werner[2]): Es wird behauptet, daß Hydrochinonäther ein stark von der Temperatur abhängiges elektrisches Moment hat. L. Meyer[3]) hat das Verhalten dieser Substanz nachgeprüft und eine durchaus normale Temperaturabhängigkeit gefunden. Dagegen wird von ihm das elektrische Moment des Dichloräthylens als temperaturabhängig angegeben. R. Sänger[4]) weist aber in einer sorgfältigen Untersuchung an gasförmigen Dichloräthylen das völlig normale Verhalten dieser Substanz nach, wenn nur die Dichte genügend klein gewählt wird, um molekulare Assoziation zu vermeiden. Daraus wird u. a. die unregelmäßige $P(1/T)$-Kurve von Meyer verständlich, der bei beträchtlichen molekularen Konzentrationen (z. B. 0,02224 und 0,02362) und überdies bei tiefer Temperatur gearbeitet hat. Unter solchen Verhältnissen muß erfahrungsmäßig Assoziation eintreten. Eine Arbeit von C. T. Zahn (l. c.) behandelt die Polarisation der Essigsäure im Dampfzustand. Er findet einen sehr unregelmäßigen Temperaturverlauf dieser Größe und schließt daraus auf einen Quantisierungseffekt. Doch muß beachtet werden, daß Essigsäure außerordentlich zur Bildung von Doppelmolekülen neigt, und daß sich die Abwesenheit von Assoziationseffekten nur durch sorgfältigste Dichtemessungen nachweisen läßt. Insbesondere genügt die Verwendung der Van der Waalsschen Zustandsgleichung wohl nicht, Assoziationseinflüsse bei der Berechnung der Teilchenzahl pro cm^3 mit absoluter Sicherheit zu vermeiden.

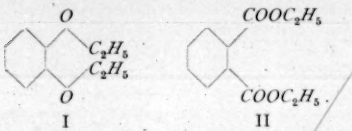
Es scheint mir aus diesem Grunde bis heute kein Fall vorzuliegen, bei dem mit völliger Gewißheit die Temperaturabhängigkeit eines elektrischen Momentes nachgewiesen wurde.

Ich habe daher versucht, an anderen Molekülen solche Abweichungen vom $1/T$-Gesetz zu finden. Besonders geeignet dazu sind Molekel, die gegeneinander drehbare, mit Dipolen behaftete Teile besitzen. Denn bei tiefer Temperatur wird die Rotation z. B. durch die gegenseitigen Dipolkräfte verhindert sein und bei höheren werden die Teile ungehindert gegeneinander rotieren. Das mittlere Moment wird in beiden Fällen verschieden, und der Temperaturgang der elektrischen Polarisation daher anomal

1) Phys. Rev. **29**, 727, 1927, **30**, 1927.
2) Zeitschr. Phys. **58**, 749, 1929.
3) Phys. Rev. **35**, 1047, 1930.

1) Phys. Rev. **35**, 1047, 1930.
2) Zeitschr. Phys. Chem. **4** B, 393, 1929.
3) Zeitschr. Phys. Chem. **8** B, 27, 1930.
4) Physik. Zeitschr. **32**, 21, 414, 1931.

sein. Moleküle, die mir zu solchen Zwecken geeignet erscheinen, sind etwa der Brenzkatechinäther (I) und der Phtalsäurediäthylester (II):



I II

Beachten wir nämlich, daß die beiden elektrischen Momente des Brenzkatechinäthers (die Momente können bekanntlich als die resultierenden der einzelnen Bindungsmomente $C—O$ und $C=O$ aufgefaßt werden) in einer Entfernung von der Größenordnung $r = 3$ Å liegen, so kann man erwarten, daß bei niederer Temperatur ($\mu^2/r^3 \gg kT$, μ^2/r^3 = Energieunterschied der Dipole in paralleler und antiparalleler Lage) die Dipole die antiparallele Lage bevorzugen werden und bei hoher Temperatur ($\mu^2/r^3 \ll kT$) sich in freier Rotation um die $C—O$-Bindung befinden. Diesen beiden „Molekülsorten" werden daher verschiedene Momente zukommen. Im Zwischengebiet, wo $\mu^2/r^3 = kT^*$, wo sich also das mittlere Moment ändert, wird das Debyesche Gesetz nicht erfüllt sein. Nimmt man im vorstehenden Fall μ zu $1 \cdot 10^{-18}$[1]) e. st. E. an[2]), so erhält man einen Wert T^* von 270 abs. Es ist zu bemerken, daß diese Berechnung nur ganz grob größenordnungsmäßig die Temperatur illustriert, wo der Effekt auftreten kann. An eine genaue Berechnung ist auf keinen Fall zu denken, da man die Gestalt einer solchen Molekel und insbesondere den Abstand und den Winkel der beiden Momente nicht kennt und wahrscheinlich noch andere Kräfte ins Spiel kommen, so wie die beiden am Äthersauerstoffatom angehängten Radikale bei der Rotation sich nähern. Auch Dichloräthylen ist nicht günstiger, weil ohne äußerst willkürliche Annahmen nichts über den Abstand der beiden Momente ausgesagt werden kann.

§ 2. Voraussetzungen zur einwandfreien Messung der dielektrischen Polarisation.

Um aus der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Polarisation das Moment eines Moleküles X zu berechnen, geht man im Falle verdünnter Lösungen folgendermaßen vor:

Es sei ε die D.K. (Dielektrizitätskonstante) des Gemisches, ϱ seine Dichte, M_s und M_x die Molekulargewichte, f_s und f_x seien die Molenbrüche des Körpers X und des Solvens S, P_s die Molekularpolarisation des Lösungsmittels. Aus diesen Größen berechnet sich die Molekularpolarisation der in Frage stehenden Substanz aus:

$$P_s = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{S} \left[M_s \cdot \frac{f_s}{f_x} + M_x \right] - P_s \frac{f_s}{f_x}.$$

Dabei hat man sich auf den üblichen Standpunkt der Theorie der flüssigen Dielektrika gestellt.

P_s setzt sich aus der D.K. und aus der Dichte des reinen Lösungsmittels wie folgt zusammen:

$$P_s = \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} \frac{M_s}{\varrho_s}.$$

Dabei ist im Auge zu behalten, daß f_x sehr klein sein muß, wenn man Aufschluß über den Beitrag der einzelnen isolierten Moleküle zur Gesamtpolarisation haben will. Denn nur im Falle der Assoziationslosigkeit wird P_x unabhängig von der Konzentration f_x.

Nun geht man aber bei der Bestimmung von P_x für große Verdünnungen gewöhnlich so vor, daß man P_x für größere Konzentrationen bestimmt, diese Größe graphisch gegen f_x aufträgt und nach $f_x = 0$ extrapoliert. Dieses Vorgehen ist aber nur dann sinnvoll, wenn man mit den Messungen dem Gebiet der Assoziationslosigkeit schon sehr nahe gekommen ist; d. h. wenn P_x schon beinahe unabhängig von f_x geworden ist. Schreitet man aber in der Gegend sehr kleiner Konzentrationen weiter, so wird P_x so weitgehend von Meßfehlern beeinflußt (siehe weiter unten), daß die Schwankungen dieser Größe bei verschiedenen Messungen eine zuverlässige P_x-Bestimmung illusorisch machen.

Wir wissen nun, daß die Assoziation in dem Sinne temperaturabhängig ist, daß sie mit steigender Temperatur stark abnimmt. Ich habe diesen Umstand zur Feststellung der Abwesenheit der Assoziation benützt, indem ich die Temperaturabhängigkeit von P_x sehr verdünnter Lösungen maß und feststellte, ob diese Größe dem Debyeschen Gesetz folgt oder nicht. Dem Experiment vorausgreifend kann ich sagen, daß dies in erstaunlich präziser Weise der Fall war. Bei hoher Genauigkeit der D.K.-Messungen ist dies ein viel sichereres Kriterium für Assoziationslosigkeit als Messungen, bei denen die an sich schon geringen Konzentrationen noch weiter vermindert werden.

Für den Aufbau der Apparatur war eine Überschlagrechnung auszuführen, die einen ungefähren Anhaltspunkt für die notwendige Genauigkeit gibt, und die ich daher der Beschreibung der Versuchsanordnung voranstellen werde:

Erfahrungsmäßig liegen die Konzentrationen bei denen keine Assoziationserscheinungen mehr auftreten in der Gegend von $f = 10^{-2}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$, d. h. auf rund 1000 Teilchen in der Lösung

1) Phys. Zeitschr. **32**, 21, 1931.

2) J. Estermann gibt für das Moment des Phenetols ($C_6H_5OC_2H_5$) den Wert $1{,}10^{-18}$ an (Zeitschr. Phys. Chem. **1B**, 134, 1928.

kommen nur noch 5 Moleküle der zu untersuchenden Substanz. Wir benützen als Mittelwert zur Berechnung $f_x = 8 \cdot 10^{-3}$. Vernachlässigt man zur Fehlerabschätzung in $\frac{f_s}{f_x} M_s + M_x$ den letzten Summanden, so erhält man für die Molekularpolarisation des Körpers X:

$$P_x = \left| \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{\varrho} - \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} \frac{1}{\varrho_s} \right| M_s \cdot \frac{f_s}{f_x},$$

d. h. es kommt in der Hauptsache auf die genaue Bestimmung der Differenz $\varepsilon - \varepsilon_s$ an. Dementsprechend habe ich die Apparatur mit zwei verschiedenen Meßkondensatoren ausgerüstet: einem zur Messung des Unterschiedes der D.K. und einem zweiten größeren zur Bestimmung der Kapazitätsänderung bei Füllen des Meßkondensators (usw.).

Aus der Beziehung (2) gewinnt man auch leicht den Fehler von P_x, wenn man bei gegebener Konzentration in der Bestimmung der D. K. einen Fehler von $\delta\varepsilon$ begeht. Denn durch Differenzieren erhält man (vorausgesetzt, daß die übrigen Größen genau sind, und $\varepsilon \sim \varepsilon_s$, $\varrho \sim \varrho_s$ ist):

$$\Delta P_x = 2 \cdot \frac{3}{(\varepsilon + 2)^2} \frac{1}{\varrho} M_s \frac{f_s}{f_x} \delta\varepsilon.$$

Setzt man $\delta\varepsilon/\varepsilon = 10^{-4}$, $f_x = 8 \cdot 10^{-3}$, $\varepsilon = 2{,}2$; $\varrho_s = 0{,}88$, $M_s = 138{,}2$ (Dekalin), so wird $P_x = 1{,}5$ cm³, d. h. ein Fehler von $^1/_{10}{}^0/_{00}$ in der D.K. verursacht einen Fehler von etwa 1 Proz. in der Polarisation und etwa $^1/_2$ Proz. im Moment.

§ 3. Die Apparatur.

A. Versuchsanordnung zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten.

Es wurde die schon früher beschriebene[1]) in Fig. 1 skizzierte Schwebungsmethode gewählt:

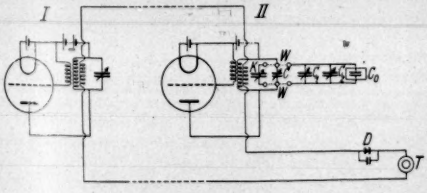


Fig. 1.

Dabei bedeuten: K während aller Messungen konstant gehaltener Standard-Kondensator. c Drehkondensator kleiner Kapazität zum genauen Einstellen auf den Schwebungston. C_1 Seibtscher Präzisionskondensator von 230 cm Kapazität. C_2 Seibtscher Präzisionskondensator 900 cm Kapazität. C_1 und C_2 sind sorgfältig geeicht durch das Eidg. Amt für Maß und Gewicht Bern. C_0 Flüssigkeitskondensator (s. unten) W Wippe, T Telephon, D Bleiglanzdetektor.

Die beiden Schwingungskreise waren in einiger Distanz auf verschiedenen Tischen aufgestellt und Kreis II auf einer dicken Spiegelglasplatte fest montiert, damit bei Verwerfungen des Holzes keine gegenseitigen Lageänderungen der Leiterteile stattfinden können, die eine Änderung der Zuleitungskapazität zur Folge hätten. Überdies waren Meßkondensatoren und Wippe durch ein Kartonhaus gegen Luftzug, Verstaubung und einseitige Bestrahlung geschützt. Trotz aller Vorsichtsmaßnahmen zeigte sich aber stets folgende unangenehme Erscheinung: Nachdem die Apparatur in Betrieb gesetzt und ausgeschwebt worden war, wurde sie sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit (1—2 Stunden) hatte sich der Schwebungston ein wenig geändert und wurde mittels c wieder auf den Stimmgabelton gebracht, wobei K an den Kreis angeschlossen war. Wurde nun die Wippe umgelegt, so daß die Meßkondensatoren angeschaltet waren, so konnte regelmäßig eine mehr oder weniger große Verschiebung des Schwebungstones festgestellt werden, d. h. K war nicht mehr gleich $C_1 + C_2 + C_0$, während diese Größen bei der ersten Einstellung am Anfang des Experimentes gleich groß gemacht worden waren. Bei einer mehrere Stunden dauernden Messung wäre nun eine solche Verschiebung des „Nullpunktes" zu Lasten der zu messenden Größe gefallen und hätte ε in schlimmen Fällen bis zu $2^0/_{00}$ fälschen können. Ich hatte festgestellt, daß diese Schwankungen des Nullpunktes um so größer ausfielen, je mehr die Zimmertemperatur schwankte. Daher war anzunehmen, daß diese Störungen von den verschiedenen Temperaturkoeffizienten von K und $C_1 + C_2 + C_0$ herkamen. Aus diesem Grunde wurde das Zimmer mit elektrischer Heizung, Ventilator und automatischem Temperaturregler versehen, um die Zimmertemperatur konstant zu halten. Diese Maßnahme bewirkte, daß während mehrerer Stunden der „Nullpunkt" konstant blieb. Da sich diese Einrichtung als sehr nützlich erwiesen hat, gebe ich nachstehend einige kurze Angaben über dieselbe:

Allgemeiner Aufbau: Temperaturregler, der ein Telegraphenrelais mit etwa 10 mA betätigt. Dieses steuert mit 0,6 Amp. ein zweites, das die Heizung (220 Volt und 15—20 Amp.) ein- und ausschaltet. Ein großer, unmittelbar unter den Heizspiralen angebrachter Ventilator sorgte für genügende Mischung der Zimmerluft. Als Unter-

[1]) Helv. Physica Acta **2**, 257, 1929.

brecher des Heizstromes diente ein *Hg*-Kontaktrohr, das durch den Steuermagneten gekippt wurde. Der Temperaturregler bestand aus einem etwa 150 cm langen zu einer Spirale aufgewundenen und einseitig geschlossenen Kupferrohr. Ein sehr dünnwandiges *Cu*-Rohr war in dessen offenes Ende eingelötet und auf der andern Seite direkt an den *U*-förmigen gläsernen Teil des Regulators angeschmolzen. Die *Cu*-Schlange war mit Xylol gefüllt. Die große Oberfläche des Kupferrohres und seine hervorragende Wärmeleitfähigkeit bewirkten eine sehr hohe Empfindlichkeit des Reglers, so daß auf Stunden hinaus die Temperatur des Raumes nicht mehr als um $0{,}1^0$ C schwankte.

Die Meßkondensatoren waren mit Schneckė und Rad ausgerüstet, so daß die 90 Skalenteile noch auf $^1/_{100}$ abgelesen werden konnten. Sie waren auch reproduzierbar mit dieser Genauigkeit einstellbar.

Der Flüssigkeitskondensator war genau dem von den Herren Sänger und Steiger[1]) verwendeten nachgebildet. Er bestand aus einem Zylinderkondensator mit Quarzringisolierung. Er hat sich gleichfalls ausgezeichnet bewährt.

B. Die Dichtebestimmungen.

Da die D.K. innerhalb einer Meßreihe mit einer Genauigkeit von $0{,}1^0/_{00}$ gemessen wurde, mußte die Dichtebestimmung noch genauer sein. Dazu wurden die Pyknometer (vom Ostwald-Sprengelschen Typus und einem Vol. von 52 und 65 ccm) aufs sorgfältigste kalibriert. Ich möchte betonen, daß reproduzierbare Werte nur erhalten wurden, wenn die Pyknometer (aus Jenaer Geräteglas) durch etwa 20maliges Erhitzen auf 150^0 und nachfolgendes Abkühlen gealtert worden waren. Auf keinen Fall geht es an, den Temperaturkoeffizienten des Pyknometervolumens berechnen zu wollen, indem der Ausdehnungskoeffizient des Glases etwa aus Landolt-Börnstein entnommen wird (L. Meyer, Zeitschr. Physik. Chem. 8B, 40 oben). Sind die Pyknometer einmal gealtert, so ändern sie ihr Volumen kaum mehr.

Die Pyknometer wurden im gleichen Ölbad auf die Temperatur des Flüssigkeitskondensator gebracht und dadurch Fehler vermieden, die von Fehlleistungen der Thermometer herrühren.

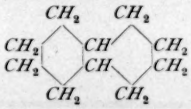
C. Lösungsmittel und gelöste Substanzen.

Der Wahl der Lösungsmittel und deren Reinigung wurde die größte Aufmerksamkeit geschenkt. Es gibt nur sehr wenige Solventionen, die sicher frei von einem elektrischen Moment sind, einen genügend hohen Siedepunkt besitzen und leicht zugänglich sind.

Para-Cymol:

Als Ausgangsmaterial diente mir ein Cymol, das mir liebenswürdigerweise von der Zellulosefabrik Attisholz zur Verfügung gestellt worden war. Je ein Liter dieses Materials wurde mit 50 ccm konz. Schwefelsäure 3 Stunden lang auf der Schüttelmaschine des Chemischen Institutes geschüttelt und dieser Prozeß so oft wiederholt, bis die Säure nur noch ganz schwach gefärbt war. Nach einigen Waschungen mit Wasser, Extraktion der sauren Bestandteile mit Laugé, wurde mit *Na* getrocknet und zur völligen Reinigung fraktioniert. Es resultierte eine Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die eine Dichte von 0,85266 besaß. (F. Richter und W. Wolff, Ber. Deut. Chem. Gesellschaft 63, 172, 1930 geben für besonders sorgfältig gereinigtes Produkt $\varrho_{20}=0{,}8570$ was umgerechnet auf 25^0 $\varrho_{23} = 0{,}8530$ ausmacht.)

Dekahydronaphtalin (Dekalin)



Weitgehend reines Dekalin wurde von den Deutschen Hydrierwerken gekauft und durch die übliche Schwefelsäurebehandlung und Destillation weiter gereinigt.

Perchloräthylen. $Cl_2C = CCl_2$.

Dieses sehr geeignete Lösungsmittel wurde mir von der I. G. Farbenindustrie und von Dr. Alexander Wacker, Gesellsch. für Elektrochem. Ind. liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt. Durch Trocknen und Vakuumdestillation wurde es gereinigt. Es erwies sich als nützlich, die Substanz im Dunkeln und unter Luftabschluß aufzubewahren, da sie sonst unter Sauerstoffaufnahme in Phosgen zerfällt, das seines Dipolcharakters wegen für die Messungen ganz besonders schädlich ist.

Die untersuchten Dipolsubstanzen: Benzylbenzoat, Phtalsäureäthylester und Brenzkatechindiäthyläther waren von Kahlbaum. Die letztere wurde aus niedrig siedendem Petroläther umkristallisiert.

§ 4. Die Messungen.

Eine einzelne Messung ging folgendermaßen vonstatten:

[1]) Physik. Zeitschr. **32**, 429; Sänger und Steiger, Helv. Phys. Acta **1**, 369.

Die Generatoren und die Zimmerheizung wurden 2—3 Stunden vor Beginn der Messungen in Betrieb gesetzt. Unterdessen wurde das Lösungsmittel im Vakuum erhitzt und ausgekocht, um die stets in größerer Menge vorhandenen Gase auszutreiben. Dieselben hätten sich sonst später im Pyknometer oder zwischen den Platten des Kondensators ausgeschieden und Anlaß zu Fehlern gegeben. Ein Teil des Solvens diente zur Herstellung der Gemische.

Zu Beginn der Messungen wurde zuerst C_2 leer abgelesen, dann wurde zur Kalibrierung Standardbenzol gemessen, darauf das reine Lösungsmittel und danach die Gemische. Die Kapazitätsunterschiede der Lösungen gegen Benzol konnten an C_1 festgestellt werden. Nach jedem Wechsel der Flüssigkeit wurde der Flüssigkeitskondensator mit niedrig siedendem (ganz reinem) Benzin (K. P. 40°) ausgespült und durch evakuieren getrocknet. Dann wurde auf eine höhere Temperatur geheizt und stets parallel zu den dielektrischen Messungen Dichtebestimmungen ausgeführt. Jede Messung ist zur Kontrolle mindestens zweimal ausgeführt worden.

§ 5. Die Meßresultate.

Nachstehend sind die Ergebnisse meiner Messungen auszugsweise wiedergegeben. Es ist die Molekularpolarisation jeder Substanz in einem oder zwei Lösungsmitteln untersucht worden. Dabei habe ich gefunden, daß das $1/T$-Gesetz mit außerordentlicher Genauigkeit erfüllt ist. Man sieht dies besonders an den Messungen von Phtalsäureester in Dekalin, wo die experimentellen Fehler von ε innerhalb einer Meßreihe $0{,}1\,^0/_{00}$ noch bedeutend unterschreiten.

Tabelle I.

Polarisation von Phthalsäurediäthylester in Dekalin.

T	ε	ϱ	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\left[\frac{f_s}{f_x}M_s+M_x\right]$	$P_s\cdot\frac{f_s}{f_x}$	P_x	P'_x
25°	2,2152	0,88366	5225,0	5022,1	202,9	202,91
45°	2,1855	0,86872	5219,6	5026,2	193,4	193,40
70°	2,1499	0,84968	5217,3	5034,3	183,0	183,02
90°	2,1225	0,83441	5218,8	5043,0	175,8	175,79

$$f_s = 0{,}008674 \qquad \frac{f_s}{f_x}(M_s + M_x) = 16016{,}4.$$

Hier, wie in den folgenden Tabellen, bedeuten: T die Meßtemperatur, ε = D.K., ϱ die Dichte, P_x die gemessene Polarisation in cm³, P'_x ist die nach der Methode der kleinsten Quadrate dem Ausdruck $P'_x = A + B/T$ (T abs. Temp.) angepaßte Polarisation. Im vorliegenden Fall läßt sich P_x umstellen durch:

$$P_x = 51{,}42 + \frac{45{,}145 \cdot 10^{+3}}{T}.$$

Entsprechend der Debyeschen Formel:

$$P_x = A + \frac{B}{T}$$

haben die Größen A und B folgende Bedeutung:

$$B = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{N\mu^2}{3kT}$$

(k Boltzmannsche Konstante, N Avogadrosche Zahl). A entspricht dabei der Elektronenpolarisation, d. h. der auf Unendlich extrapolierten Molekularrefraktion:

$$A = \frac{n_x^2 - 1}{n_x^2 + 2} M_x.$$

Aus B erhält man im vorliegenden Fall das elektrische Moment zu: $\mu = 2{,}70 \cdot 10^{-18}$ e. st. E. Man

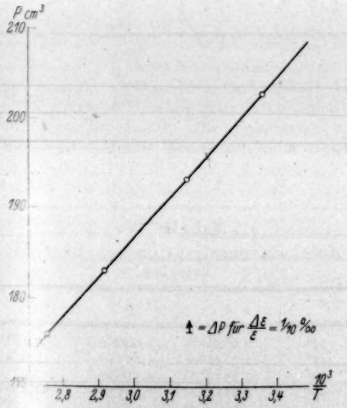


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation von Phtalsäurediäthylester in Dekalinlösung. $f_x = 0{,}008674$.

kann anderseits bekanntlich das elektrische Moment auch aus P_x bei einer Temperatur erhalten, indem man davon die auf unendlich extrapolierte

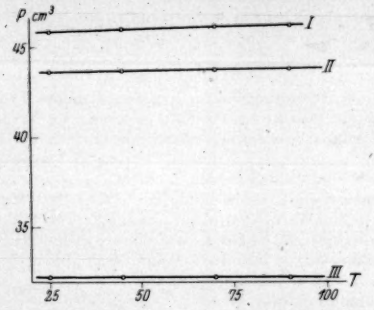


Fig. 3. Molekularpolarisationen der Lösungsmittel als Funktion der Temperatur. *I* p-Cymol, *II* Dekahydronaphtalin, *III* Perchloräthylen.

Molekularrefraktion abzieht. Da die zur Extrapolation notwendigen Eigenfrequenzen nie bekannt sind, habe ich stets die Molekularrefraktion für die *D*-Linie verwendet, was, wie wir aus andern Arbeiten wissen, gewöhnlich keinen bedeutenden Fehler verursacht. In obigem Falle ist MR_D (aus Landolt-Börnstein) 57,3 cm³. Das Moment berechnet sich daraus und aus P_x für 25° zu $\mu = 2{,}69 \cdot 10^{-18}$.

Das Verhalten der D.K. und der Dichte des reinen Lösungsmittels ergibt sich aus nachstehender Tabelle und Fig. 3.

Tabelle II.

Molekularpolarisation von Dekalin.

T	ε	ϱ	P_s
25°	2,1536	0,87950	43,642
45°	2,1286	0,86440	43,704
70°	2,0977	0,84550	43,786
90°	2,0732	0,83021	43,858

Wie Benzol und Hexan zeigt auch Dekalin ein lineares Ansteigen der Molekularpolarisation mit der Temperatur (Fig. 3). P_s kann dargestellt werden durch:

$$P_s = 46{,}638 + 3{,}39 \cdot 10^{-3} (t^0 - 25^0).$$

Ich habe den Phtalsäureäthylester auch noch in Perchloräthylen untersucht und dabei folgende Resultate erhalten:

Tabelle III.

Polarisation von Phtalsäurediäthylester in Perchloräthylen.

T	ε	ϱ	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{1}{S}\left[\frac{f_s}{f_x}M_s + M_x\right]$	P_x	P'_x
25°	2,4144	1,60184	5745,2	199,2	199,2
45°	2,3686	1,56850	5737,6	189,9	189,9
70°	2,3123	1,52631	5727,6	179,9	179,7
90°	2,2679	1,49147	5721,8	172,4	172,5

$$f_x = 0{,}005783: \frac{f_s}{f_x} M_s + M_x = 28725.$$

Ausgeglichen wird $P_x = 50{,}1 + \frac{44{,}45 \cdot 10^3}{T}$. Aus B ergibt sich $\mu = 2{,}68 \cdot 10^{-18}$.

Die Elektronenpolarisation hat sich in diesen beiden Versuchen zu 51,4 bzw. 50,1 cm³ ergeben. Ihre Genauigkeit ist natürlich in Hinsicht auf das große Extrapolationsintervall von $T = 300$ abs. nach $T = \infty$ klein, aber stimmt größenordnungsweise mit der Molekularrefraktion (57,3 cm³) überein.

Es ist auffällig, daß dieses Lösungsmittel fast

Tabelle IV.

Molekularpolarisation von Perchloräthylen.

T	ε	ϱ	P_s
25°	2,3646	1,60682	52,261
45°	2,3242	1,57330	52,271
70°	2,2735	1,53070	52,275
90°	2,2323	1,49575	52,276

genau dem Clausius-Mosottischen Gesetz folgt (Fig. 3).

Tabelle V.

Benzylbenzoat in Dekalin.

T	ε	ϱ	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{1}{\varrho}\left[\frac{f_s}{f_x}M_s+M_x\right]$	$P_s\cdot\frac{f_s}{f_x}$	P_x	P_x'
25°	2,2081	0,88399	3929,9	3793,6	136,3	136,43
45°	2,1801	0,86881	3930,5	3799,7	130,8	130,76
70°	2,1464	0,84995	3932,1	3807,5	124,6	124,58
90°	2,1203	0,83470	3936,1	3815,8	120,3	120,28

$$f_x = 0{,}01148;\ \left[\frac{\varepsilon f_s}{f_x}M_s+M_x\right] = 12101.$$

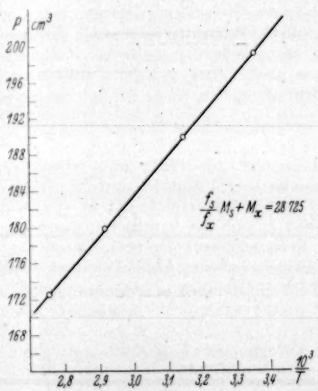


Fig. 4. Polarisation von Phtalsäurediäthylester in Perchloräthylenlösung.

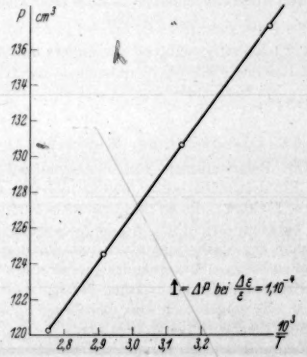


Fig. 5. Temperaturabhängigkeit der Polarisation von Benzylbenzoat in Dekalin.

$P_x = 46{,}25 + \frac{26{,}87\cdot 10^{-3}}{T}$. Aus B erhält man $\mu = 2{,}08\cdot 10^{-18}$. Unter Verwendung der Molekularrefraktion: $MR_D = 61{,}3$ cm³ wird $\mu = 1{,}90\cdot 10^{-18}$. Ähnliche Messungen in Zymollösung ergeben $\mu = 1{,}89\cdot 10^{-18}$. Die Polarisation von Zymol zeigt folgende Temperaturabhängigkeit:

Tabelle VI.

T	ε	ϱ	P_s
25°	2,2360	0,85266	45,887
45°	2,2075	0,83656	46,002
70°	2,1717	0,81624	46,142
90°	2,1422	0,79963	46,242

Tabelle VII.

Brenzkatechindiäthyläther in Dekalin.

T	ε	ϱ	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon-2}\frac{1}{\varrho}\left[\frac{f_s}{f_x}M_s+M_x\right]$	$P_s\cdot\frac{f_s}{f_x}$	P_x	P_x'
25°	2,1733	0,88065	4045,4	3948,1	97,3	
25°	2,1696	0,88041	4057,4	4860,6	96,8	96,40
45°	2,2471	0,36548	4049,8	3952,8	97,0	
45°	2,1438	0,86526	4063,5	4868,1	95,4	95,69
70°	2,1150	0,84654	4055,8	3959,9	95,9	
70°	2,1121	0,84629	4072,0	4877,3	94,7	94,70
90°	2,0890	0,83113	4066,5	3966,9	93,6	
90°	2,0891	0,83096	4078,9	4884,8	94,1	94,01

Von den zwei hier angeführten Konzentrationen zeigt die eine Assoziation (gekrümmte

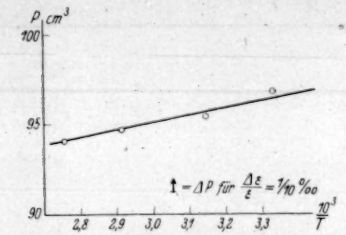


Fig. 6. Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation von Brenzkatechindiäthyläther in Dekalinlösung. $f_x = 0{,}08898$.

$P(1/T)$-Kurve!), während die andere davon frei ist. Letztere läßt sich darstellen durch: $P_x = 82{,}17 + \frac{4{,}29 \cdot 10^3}{T}$.

§ 6. Diskussion der Meßresultate.

Die Polarisationen von Benzylbenzoat und von Phtalsäureäthylester folgen aufs genaueste dem $1/T$-Gesetz. Es ist dies besonders genau aus den Tabellen ersichtlich, wo die gemessenen und die nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelten Werte nebeneinander gestellt sind. Auch der Brenzkatechindiäthyläther befolgt das $1/T$-Gesetz. Es zeigen sich aber bei dieser Substanz folgende merkwürdige Anomalien:

Während bei den ersten zwei Substanzen die elektrischen Momente, die aus der Temperaturabhängigkeit der Polarisation gewonnen wurden mit jenen, die unter Benützung der Molekularrefraktion und der Molekularpolarisation bei einer Temperatur erhalten wurden, übereinstimmen, tun sie es nicht mehr beim Brenzkatechinäther. μ aus $P(1/T)$ wird $3 \cdot 10^{-18}$, aber unter Verwendung der Molekularrefraktion $1{,}5 \cdot 10^{-18}$. Diese Diskrepanz zeigt sich auch in dem abnorm großen temperaturunabhängigen Glied A von 80 cm³ statt etwa 50 cm³, von der Größe der Molekularrefraktion. Überdies stimmt das Moment das in Dekalinlösung erhalten wird, nicht mit jenem in Benzollösung überein, indem Sängewald und Weissberger $1{,}37 \cdot 10^{-18}$ dafür erhalten haben[1]).

Nachstehend gebe ich mit allem Vorbehalt einen Vorschlag zur Erklärung des merkwürdigen dielektrischen Verhaltens dieser Substanz:

Wir wollen annehmen, daß verschiedene Zustände des Moleküles existieren, denen unterschiedliche Momente zukommen[2]). Der Einfachheit wegen wollen wir nur deren zwei annehmen. Dann ist die Verteilung der Zustände gegeben durch:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{a_1}{a_2} e^{-\frac{\Delta E}{kT}},$$

wobei n_1 und n_2 die Teilchenzahlen bedeuten, mit denen die beiden Zustände vertreten sind. N ist die Gesamtteilchenzahl, so daß $n_1 + n_2 = N$ ist. a_1 und a_2 sind die statistischen Gewichte, ΔE die Energiedifferenz der beiden Zustände. Die Molekularpolarisation können wir dann schreiben:

$$= P_x = \frac{4\pi}{3}\left(N\gamma + \frac{n_1\mu_1^2}{3kT} + \frac{n_2\mu_2^2}{3kT}\right)$$

$$\frac{4\pi}{3} N \left(\gamma + \frac{\mu_1^2 e^{-\frac{\Delta E}{kT}} + \mu_2^2}{3kT\left(1 + e^{-\frac{\Delta E}{kT}}\right)}\right).$$

Wir wollen annehmen, daß das dem Zustand I zukommende Moment die Größe $\mu_1 = 2{,}10^{-18}$, das dem Zustand II entsprechende den Wert $\mu_2 = 1{,}10^{-18}$ besitzt. Die statistischen Gewichte seien gleiche: $a_1 = a_2$ und $\Delta E = kT^*$, $T^* = 300$ abs. Die Elektronenpolarisation sei 50 cm³. Dann erhält man für P als Funktion von $1/T$ aufgetragen folgende Kurve (Fig. 7).

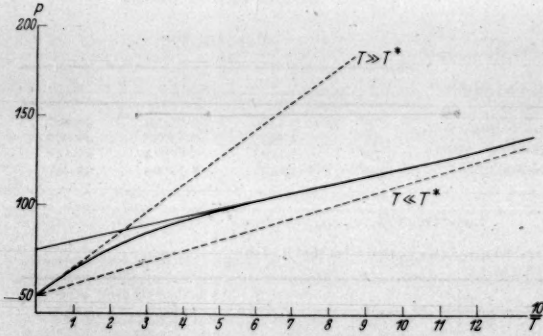


Fig. 7.

Befindet man sich nun nicht in einem der extremen Gebiete, nämlich wo entweder $\Delta E \ll kT$ oder $\Delta E \gg kT$, sondern in dem Bereich $\Delta E \sim kT$, so hat man für kleine Temperaturintervalle eine flache $P(1/T)$-Kurve, die, wenn sie extrapoliert wird, natürlich einen zu großen A-Wert ergibt. Hätte man die Momente umgekehrt auf die Zustände verteilt ($\mu_1 = 1{,}10^{-18}$,

1) Physik. Zeitschr. **30**, 792, 1929.
2) Siehe auch Zahn, Phys. Rev. [illegible], 1050, 1930.

$\mu_2 = 2 \cdot 10^{-18}$), so wäre A unter den optischen Wert gefallen. Man kann daher schon aus dem abnormen optischen Teil schließen, daß man sich im Übergangsgebiet befindet. Man könnte etwa einwenden, daß der große Wert von A durch die Ultrarotbeiträge verursacht seien. Um diesem Einwand zu begegnen, vergleichen wir das Verhalten des Hydrochinonäthers, der ein Stellungsisomeres des Brenzkatechinäthers ist, und daher die gleiche Zahl und Arten von Atomen und Bindungen besitzt. Dieser Körper muß daher ungefähr einen ebenso großen Ultrarotbetrag aufweisen, wie der Brenzkatechinäther. Berechnet man aus den Meyerschen Messungen (l. c.) die Konstante A (Versuch mit $c = 0{,}01627$) mit der Methode der kleinsten Quadrate, so erhält man 53,56 cm³, eine Größe, die mit der Molekularrefraktion für die D-Linie von 48,1 cm³ gut übereinstimmt. Dadurch ist sichergestellt, daß der große A-Wert des Brenzkatechinäthers nicht von den ultraroten Frequenzen herrührt, sondern durch die oben dargelegten Verhältnisse bedingt ist.

Für ein völlig einwandfreies Studium der Abweichungen der Polarisation vom Debyeschen Gesetz dürften aber nur Messungen der Dielektrizitätskonstanten an Gasen bei sehr kleinen Drucken und über große Temperaturintervalle in Frage kommen. Überdies muß für das ganze Gebiet die Dichte des Dampfes festgestellt werden, wenn man vermeiden will, daß Abweichungen vom Gasgesetz bzw. der Van der Waalsschen Zustandsgleichung die Resultate fälschen.

Herrn Prof. Scherrer bin ich für sein Interesse an der Arbeit sehr dankbar.

Zürich, Physikalisches Institut der E. T. H.

(Eingegangen 2. Juli 1931.)

BESPRECHUNGEN.

W. Nernst u. A. Schoenflies †, Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. 11. Auflage. (Bearb. von W. Nernst und W. Orthmann). 8°. XIV u. 478 S., mit 108 Abb. Berlin und München 1931. R. Oldenbourg. RM 18.—, gebunden RM 20.—.

Das nun schon 35 Jahre bekannte und bewährte Buch will solchen Naturwissenschaftlern (Chemikern, Biologen, Mineralogen usw.), die nicht auch Mathematik studieren können, das Rüstzeug liefern zur Behandlung der ihnen in ihrem Fach entgegentretenden mathematischen Fragen. Außer den Gegenständen, die man als naheliegend für diese Aufgabe erwartet, wird die Differentiation und Integration einer tabellenmäßig gegebenen Funktion, die Hauptgesichtspunkte einer Geometrie der Kristallgitter und ein Beispiel einer partiellen Differentialgleichung (Wärmeleitung und Diffusion) behandelt.

Bei der Auswahl des Stoffes, besonders der Beispiele, ist in erster Linie an Chemiker gedacht. Der Biologe würde vielleicht eine ausführliche Behandlung der Gaußschen Fehlerverteilung (Zusammenhang mit den Binomialkoeffizienten), der formelmäßigen Darstellung empirisch gegebener Funktionen und vor allem mehr Beispiele aus der Biologie und der Statistik wünschen. Allen Lesern mit mehr anschaulicher Denkrichtung würde eine deutlichere Herausarbeitung der wesentlichen Eigenschaften einiger Funktionen (e^x, natürliches Wachstum, $y'' = y$ oder $\sin x$, Schwingung, $y'' = -y$) und eine stärkere Heranziehung graphischer Methoden vermutlich das Verständnis erleichtern.

Die 11. Auflage enthält einige Zusätze (bes. bei den Differentialgleichungen) und Kürzungen.

Man möchte wünschen, daß das für Chemiker in hervorragendem Maße geeignete und für andere Naturwissenschaftler sehr nützliche Buch weiter dazu beiträgt, Forschern und Studierenden die Anwendung und die kritische Würdigung mathematischer Methoden zu ermöglichen. F. Hund.

P. W. M. Gibbs, The adjustment of errors in practical science. Gr.-8°. 112 S., 43 Fig. Oxford University Press, London: Humphrey Milford. Preis 5 Sh.

Nach dem Vorwort will das Büchlein die wichtigsten Dinge aus der Fehlertheorie in kondensierter aber lesbarer Art bringen, etwa für Studierende der mittleren Semester. Sein Inhalt wird durch die (von der Terminologie des Verfassers etwas abweichend) üblichen deutschen Schlagworte gekennzeichnet: Wahrscheinlichkeitssätze, Fehlerverteilungsfunktion auf der Geraden, der Ebene und im Raum, Ausgleichungsrechnung, Korrelationsrechnung, Abrundungsfehler und Verwandtes. Die Darstellung scheint mir typisch auf englische Unterrichtsverhältnisse zugeschnitten zu sein, ließe sich wohl nicht ohne weiteres auf deutsche übertragen. So müßte der deutsche Anfänger auf die Identität „mean error" = „durchschnittlicher Fehler" aber „mittlerer Fehler" = „standard deviation" und anderes hingewiesen werden. Da die eigentliche Formelbegründung in einen starken mathematischen Anhang verwiesen ist, hat der Hauptteil des Buches etwas „Rezeptbuch" artiges an sich.

Bei seinen gelegentlichen Vorlesungen über dieses Gebiet hat Referent schon öfters eine Lücke in der deutschen Literatur empfunden, nämlich eine knappe Darstellung nach Art der hier vorliegenden mit Betonung der Aufgaben des Physikers, Geophysikers, Astronomen usw. In den vortrefflichen Darstellungen der Ausgleichsrechnung usw. von Helmert, Weitbrecht usw. stehen die geodätischen Fragen völlig im Vordergrunde.

J. Hopmann.

R. de L. Kronig, Band spectra and molecular structure. 8°. X u. 163 S., mit 16 Abb. Cambridge (England) 1930. University Press. Geb. 10 s 6 d.

Das in den letzten fünf Jahren eingehend erforschte Gebiet der Molekelspektren ist bisher außer in den Originalarbeiten und kürzeren Zusammenfassungen nur in mehr empirisch oder systematisch gehaltenen längeren Darstellungen behandelt worden. Das vorliegende Buch dürfte die erste vom Theoretiker geschriebene einheitliche, auf dem Boden der neuen Quantenmechanik stehende und einigermaßen vollständige Darstellung sein. Es ist auch für Leser geschrieben, die mit der Quantenmechanik nicht vertraut sind, da alle Ergebnisse zuerst in einer diesen Lesern verständlichen Sprache ausgedrückt und dann erst bewiesen werden. Dem mit der Quantenmechanik Vertrauten geben diese Beweise eine sehr übersichtliche Einführung in die Methoden des Gebiets, sie enthalten gegen frühere Darstellungen schöne Vereinfachungen und Verallgemeinerungen.

Für den Charakter des Buches ist wesentlich der geringe Umfang und die Beschränkung auf die gesicherten Ergebnisse der Theorie. Bei den etwas hypothetischen Zügen ist der Verfasser sehr zurückhaltend. Dieser Einstellung entsprechend kommen die mehratomigen Molekeln ganz kurz weg (auch wegen des geringen vorliegenden empirischen Materials). Auch über Elektronenterme der zweiatomigen Molekeln kann nicht viel gesagt werden; auf eine Deutung der empirisch gefundenen Elektronenterm-Schemata muß der Verfasser verzichten. Ausführlich behandelt werden die Rotationsstrukturen, insbesondere auch die Kombinations- und Intensitätsregeln. Die Anwendung auf makroskopische Eigenschaften (Streuung, Kerr- und Faraday-Effekt, dielektrische und magnetische Eigenschaften, spezifische Wärme) wird ebenfalls behandelt, während auf die Erklärung der chemischen Bindung nur äußerst kurz eingegangen wird.

Bei dem bedeutenden Anteil, den der Verfasser selbst an der Entwicklung des dargestellten Gebietes hat, braucht der hohe wissenschaftliche Wert der Darstellung wohl nicht besonders betont zu werden. Die Bezeichnungsweise ist im Einklang mit der neuerdings von den Bandenspektroskopikern und Bandentheoretikern angenommenen Vereinbarung.

F. Hund.

E. Rabinowitsch und E. Thilo, Periodisches System, Geschichte und Theorie. 8°. XI u. 302 S., mit 50 Abb. und 49 Tabellen. Stuttgart 1930. Ferd. Enke. RM 27.—. geb. RM 29.—.

Das periodische System der Elemente gehört zu den reizvollsten Gebieten der Chemie und der Physik, besonders weil es durch eine Zusammenarbeit der beiden Wissenschaften verständlich geworden ist. Das vorliegende Buch wendet sich auch in gleicher Weise an Chemiker, wie an Physiker. Es werden die wesentlichen Schritte der Entwicklung in der chemischen Forschung dargestellt, die zur Aufstellung des periodischen Systems führten. Diesem Teil wird der Physiker, der diesen Dingen ja ferner steht, besonderes Interesse entgegen bringen. In der nun folgenden physikalischen Theorie des periodischen Systems werden in sehr verständlicher Weise die Bausteine des Atoms, und das Modell, das zur Deutung der Spektren führte, behandelt. Die einzelnen Elemente werden der Reihe nach unter den Gesichtspunkten der Theorie betrachtet; am Schlusse wird die Auffassung des Physikers von den chemischen Eigenschaften, die das periodische System angeben, gebracht.

Das Buch eignet sich in hohem Maße sowohl zur Einführung in das Gebiet für den, dem es neu ist, wie zum Nachschlagen für den, dem die Theorie bekannt ist.

F. Hund.

C. A. Crommelin, Het lenzen slijpen in de 17e eeuw. Gr.-8°. 45 S., mit 29 Abb. (3 Bl.) Amsterdam 1929. H. J. Paris.

Infolge der Erfindung des Fernrohrs und des Mikroskops wurden an die Kunst des Linsenschleifens größere Anforderungen als vorher gestellt; so finden wir, daß im 17. Jahrhundert sich auch viele Gelehrte mit dieser Kunst und ihrer Vervollkommnung befaßt haben. Der Verfasser geht deren Arbeit auf Grund der Quellen, besonders holländischer, im einzelnen nach. Die vorgeschlagenen Maschinen sowohl zum Schleifen wie zum Herstellen von Schleifschalen und Lehren werden durch gute Abbildungen veranschaulicht. Descartes eröffnet den Reigen mit Einrichtungen zur Herstellung hyperbolischer Flächen, einer Aufgabe, der freilich das technische Können der Zeit nicht gewachsen war. Überhaupt ist der Erfolg der Arbeiten der Gelehrten dadurch beeinträchtigt, daß ihnen vielfach die enge Fühlung mit dem Handwerk fehlte, so sehr sich auch manche darum bemühten, insbesondere die Gebrüder Huygens. Obwohl diese Gelehrten zum Teil sich selbst im Schleifen versucht haben, wie auch Newton 1669 seine ersten beiden Spiegelfernrohre selbst verfertigte, so vermögen uns doch auch die sorgfältigen Untersuchungen des Verfassers kein vollständiges Bild von der Kunst des Schleifens zu dieser Zeit zu geben; hat doch selbst der Entdecker der Infusorien die Art, wie er seine vortrefflichen einfachen Mikroskope herstellte, streng geheimgehalten. Es sei noch auf die beigegebenen 11 vorzüglichen Bildnisse von Gelehrten verwiesen.

A. König.

Pohl—Schnippenkötter—Weyres, Physik für höhere Lehranstalten. Unterstufe; Handbuch f. d. Lehrer. 391 S., mit 389 und 91 Abb. Berlin u. Bonn 1931. Ferd. Dümmlers Verlag. Leinwand RM 16.50.

Es ist nicht allein die glückliche Idee, ein Schülerbuch für Physik zu durchschießen und diesen Raum für die Hand des Lehrers mit einer Unmenge von wertvollen Angaben zu füllen, die das genannte Buch der drei Verf. ganz zweifellos empfiehlt. Der Hauptwert des Buches liegt für den Schüler in der klaren und ansprechenden Darstellung des Stoffes sowie in der überaus reichen Auswahl interessanter und lehrreicher Bilder (durchschnittl. mehr als 2 pro Seite!), für den Lehrer in wertvollen Mitteilungen von Versuchsanordnungen, Bezugsquellen für Apparate und Rohmaterialien und in Literaturnachweisen. Daß das Werk als modernes Schulbuch von Anfang bis Ende auf dem Gedanken des Arbeitsunterrichtes aufgebaut ist, bedarf wohl keiner besonderen Erwähnung. Recht begrüßenswert ist das am Schluß angefügte Fremdwörterverzeichnis. Auf Grund eigener Lehr-

erfahrungen an einer Großstadtschule kann ich freilich dem Vorwort nicht beipflichten, daß der mitgeteilte Lehrstoff „Minimalstoff" sei. Es erscheint mir sehr fraglich, ob man in einem zweijährigen Kursus bei 2—3 Wochenstunden dieses außerordentlich reichhaltige Pensum in der angegebenen Weise mit Erfolg bewältigen kann. Außerdem gehören meiner Meinung nach Selbstinduktion, Wechselstromgenerator, Resonanz, Kathodenstrahlen usw. nicht in die Unterstufe. Es wird der Oberstufe dadurch zu viel vorweggenommen und der Unterstufe mangels der Möglichkeit mathematischer Behandlung nichts Vollwertiges gegeben. Ich kann aber trotzdem die Lektüre des Buches jedem Fachkollegen, dem es darauf ankommt, unserer Jugend physikalische Kenntnisse als Erlebnisse zu übermitteln, warm empfehlen.

Wolf.

M. Brenzinger, A. Janitzky und E. Wilhelmy, Allgemeine Grundlagen, Physik und Technik des Röntgenverfahrens. (Radiologische Praktika, Bd. XIV). Gr.-8°. XI. u. 237 S., mit 275 Abbildungen. Leipzig 1930. Georg Thieme. Geb. RM 25.50.

Das Buch enthält je einen Artikel der drei Verfasser, die am Universitätsinstitut für physikalische Grundlagen der Medizin zu Frankfurt a. M. tätig sind. E. Wilhelmy behandelt im ersten Artikel die physikalischen Grundlagen des Röntgenverfahrens. Die zum Verständnis der Röntgenröhren und -Apparate notwendigen Gesetze des elektrischen Stromes und die Physik der Röntgenstrahlen werden in klarer übersichtlicher Form dargestellt. Der erste Abschnitt befaßt sich mit dem elektrischen Gleichstrom und seinen wesentlichen Grundbegriffen und Gesetzen. An einen kurzen Abschnitt über die elektromagnetische Induktion schließt sich die Behandlung des elektrischen Wechselstroms an. Einer kurzen, nützlichen Zusammenfassung der Gesetze des elektrischen Stromes folgen schließlich noch zwei Abschnitte über die elektrischen Gasentladungen und die elektrischen Meßinstrumente. Der Abschnitt über die Physik der Röntgenstrahlen enthält das Wesentliche über die Natur, die Entstehung der Röntgenstrahlen, ihre Wechselwirkung mit der Materie und ihre Qualitäts- und Quantitätsmessung. Was die Absorption anbetrifft, so vermißt man die Resultate der wichtigen Arbeit von E. Jönsson (Diss. Upsala 1928). Den guten Gesamteindruck des präzis durchgearbeiteten Artikels vermögen einige kleine Druckfehler im Tabellenanhang kaum zu berühren.

Brenzinger behandelt im zweiten Artikel die Röntgenapparate, Janitzky zum Schluß die Röntgen- und andere Vakuumröhren. An Hand vieler guter Abbildungen und Schaltpläne und durch Beschreibung von Apparaten und Röhren der verschiedenen Firmen geben beide einen umfassenden Einblick in die Technik des Röntgenverfahrens.

Zusammenfassend kann man sagen, daß der Versuch der Verfasser, den physikalischen und technischen Teil des Röntgenverfahrens besonders sorgfältig und leicht verständlich darzustellen, vollauf gelungen ist und man kann mit Dessauer hoffen, daß dieses Buch berufener Fachleute seine Existenzberechtigung beweisen wird. Man kann es jedem für dieses Gebiet interessierten Physiker und Mediziner nur zum Studium empfehlen.

H. Gajewski.

F. Eisner, Widerstandsmessungen an umströmten Zylindern von Kreis- und Brückenpfeilerquerschnitt. (Mitteilungen der Preußischen Versuchsanstalt für Wasserbau und Schiffbau, Berlin. Heft 4.) Gr.-8°. VI u. 98 S., mit 63 Textabbildungen. Berlin 1929. J. Springer. Geb. RM 10.—.

Der Inhalt der vorliegenden Monographie ist, wie aus dem Titel nicht ersichtlich, nur zur Hälfte experimenteller, zur anderen rein theoretischer Natur.

Der theoretische Teil (Abschnitt II) bringt ein ausführliches Referat über die Theorien der Strömung um den Zylinder: Potentialtheorie, Stokes, Lamb, Oseen, Zeilon. Es ist insbesondere sicher zu begrüßen, daß sich der Verfasser bemüht hat, die Oseen-Zeilonsche Theorie, die an sich ein eingehendes Studium erfordert, in ihren Hauptpunkten leichter zugänglich zu machen. Dagegen wird man bedauern, daß im Kreise der Theorien die Prandtlsche Grenzschichttheorie nur eben genannt wird, trotzdem hierfür von Hiemenz und von Thom (1928) spezielle Untersuchungen des Kreiszylinders vorliegen. Am Schluß dieses Teils macht der Verfasser Mitteilungen darüber, in welcher Richtung er eine Vereinigung der Grenzschichttheorie einerseits, der „asymptotischen" und der Diskontinuitätsflächentheorie andererseits vorschlagen möchte. Besonders interessant ist hier, Briefe von Prandtl kennenzulernen, in denen er seine Stellung zu Oseens Theorie wiedergibt.

Von den experimentellen Abschnitten behandelt Abschnitt I Druckverteilungsmessungen und Widerstandsmessungen an umströmten Kreiszylindern, Abschnitt III Widerstandsmessungen an umströmten Zylindern mit brückenpfeilerähnlichem Querschnitt. Von physikalischem Interesse sind wesentlich die Messungen am Kreiszylinder. Sie wurden im Schleppversuch in Wasser durchgeführt. Der Meßbereich liegt um die kritische Zahl herum, bei der der bekannte Widerstandsabfall auftritt, und damit in einem Gebiet, wo noch keine Messungen der Druckverteilung vorlagen. Von methodischem Interesse sind Stereomomentaufnahmen des Wasserspiegels und Bestimmung der Höhenlinien mit dem Stereoautographen. — Besonders zu erwähnen sind noch Widerstandsmessungen an einem rauhen Zylinder. Leider fehlt hier die Druckverteilung.

Sowohl der experimentell, wie der theoretisch Interessierte wird in Eisners Schrift viel Anregendes und Belehrendes finden.

L. Schiller.

Ph. Forchheimer, Hydraulik. Gr.-8°. X. u. 596 S., mit 393 Textfiguren. 3. Auflage. Leipzig 1930. B. G. Teubner. Geb. RM 36.—.

Nachdem dieses Standardwerk der Hydraulik 1914, von der Fachwelt freudig begrüßt, das erste Mal erschienen war, kam bald nach dem Krieg eine nur wenig veränderte Neuauflage heraus. Da in den seit dem ersten Erscheinen verstrichenen 16 Jahren die Hydraulik theoretisch und experimentell erheblich gefördert wurde, war eine weitgehende Ergänzung und Neubearbeitung zur Notwendigkeit geworden. Man wird sich freuen, daß der Altmeister der Hydraulik in seinem Buch diesen Erfordernissen des wissenschaftlichen Fortschritts weitgehend nachgekommen ist. Wenn das Buch dadurch auch noch nicht gerade

modern geworden ist, so liegt das eben daran, daß es dazu völlig neu hätte geschrieben werden müssen. Sicher aber hätten wir dann viel länger auf die Neuerscheinung warten müssen, was sehr zu bedauern gewesen wäre.

Trotzdem sei gesagt, daß beispielsweise der Prandtlschen Grenzschichttheorie eine ausführlichere Darstellung ihrer Grundlagen und ihrer Auswirkungen zuzubilligen gewesen wäre, etwa unter Kürzung mancher ausführlicherer, durch lokale Einflüsse bedingter, Sonderdarstellungen. Von neueren experimentellen Ergebnissen hätten die schönen Untersuchungen von Stanton und Pannell über den Widerstand des glatten Rohres eine Hervorhebung verdient. Didaktisch wäre zu begrüßen, wenn die Erscheinungen des Widerstands umströmter Körper nicht mehr unter dem Namen „Der Wasserstoß" zusammengefaßt würden.

Ungeachtet solcher Ausstellungen überwiegt bei weitem die Freude, daß man den neuen „Forchheimer" in Händen hat und man wird ihn nach wie vor als wichtigstes Quellenwerk in allen hydraulischen Fragen stets gerne und mit Nutzen verwenden.

L. Schiller.

K. K. Darrow, Elementare Einführung in die Wellenmechanik. Aus dem Englischen übersetzt und ergänzt durch E. Rabinowitsch mit einem Vorwort von E. Schrödinger. Gr.-8°. 102 S., mit 3 Abb. Leipzig 1929. S. Hirzel. RM 5.—.

Darrow verfolgt mit diesem Buch, eine elementare aber durchaus strenge Einführung in die Wellenmechanik von De Broglie-Schrödinger. Zunächst werden die Schwierigkeiten der älteren Bohr-Sommerfeldschen Quantentheorie kurz dargelegt. In einem hierin anschließenden Teil leitet Verfasser die Wellengleichung von de Broglie-Schrödinger ab, welche sich zur ersten Einführung in die wellenmechanische Theorie des Atombaus besonders gut eignet; denn sie gibt die Hauptzüge des Wasserstoffspektrums richtig wieder und erfaßt die Erscheinung der Elektronenbeugung, welche Davisson und Germer zuerst gefunden haben und vieles andere mehr. Diese fundamentale Gleichung der Wellenmechanik stellt den Grenzfall der allgemeinen relativistischen Wellengleichung für langsame Bewegungen dar. Die de Broglie-Schrödingersche Wellengleichung kann auch insofern das Erscheinungsgebiet der atomaren Welt nicht erschöpfend behandeln, als eine weitere wichtige Vorstellung nämlich die vom Elektronendrall von ihr nicht erfaßt wird und damit gewisse Feinheiten der Gesetzmäßigkeiten nicht erklärt werden. Obwohl hier in der letzten Zeit sehr wichtige Fortschritte erzielt sind, so verbietet es der elementare Charakter dieses Buches, hierauf näher einzugehen. In einem folgenden Kapitel erörtert Darrow zunächst vom Standpunkt der klassischen Mechanik die stationären Wellensysteme einer gespannten Saite, einer eingespannten Membran und einer Flüssigkeitskugel in einem starren Gefäß. Dem ersteren Beispiel entspricht in der Wellenmechanik der harmonische Oszillator und dem letzteren Beispiel das ungestörte Wasserstoffatom. Diese Fälle interpretiert Darrow im Verlaufe eines weiteren Kapitels. Auch für den Rotator, welcher für die Deutung der Bandenspektren und die elektrische und magnetische Polarisation von Wichtigkeit ist, gibt Verfasser die der neueren Wellenmechanik charakteristischen Eigenwerte und Eigenfunktionen an; die Störungstheorie kommt ebenfalls ganz kurz zur Sprache; als Beispiel hierfür diskutiert Darrow den Starkeffekt des H-Atoms, für den die Einführung des rotierenden Elektrons nahezu ohne Belang ist. Eine Betrachtung der ursprünglichen Idee von de Broglie über die Gleichberechtigung der Partikel- und Wellenvorstellung am Beispiel des freien Elektrons beschließt dieses Kapitel.

Rabinowitsch ergänzte das englische Buch von Darrow durch zwei wertvolle abschließende Kapitel über die statistische Interpretation der neuen Mechanik durch M. Born und die Anwendung der Wellenmechanik auf Mehrkörperprobleme. In der statistischen Deutung, welche in naher Beziehung zu dem von Heisenberg entwickelten Prinzip von der Unmöglichkeit, die Lage und Geschwindigkeit eines Elektrons zugleich zu bestimmen, steht, ist das atomare Geschehen einer anschaulichen Darstellung in sonst geläufigem Sinne nicht zugänglich. In dem Schlußkapitel wird auch das Problem der chemischen Bindung gestreift, welches neuerdings unter Heranziehung des Pauliprinzips von London und Heitler eine ziemlich weitgehende Deutung erfahren hat. Auf den Zusammenhang mit der schon vor längerer Zeit von G. N. Lewis gegebenen Vorstellung der chemischen Bindung vermöge stabiler Elektronenpaare wird hingewiesen.

Das hier besprochene Büchlein zeichnet sich durch besondere Klarheit und Einfachheit in der Darstellung aus und verdient eine ausgezeichnete Einführung in die Wellenmechanik der Atome und Molekeln genannt zu werden. Es ist recht interessant geschrieben und kann allen Physikern und Chemikern auf das wärmste empfohlen werden.

H. Falkenhagen.

J. M. Kolthoff, Die Maßanalyse. 1. Teil (2. Auflage). Berlin 1930. Julius Springer. RM 13.80, geb. RM 15.—.

Die neue Auflage hat gegenüber der ersten in dieser Zeitschrift **29**, 496 gewürdigten, in einigen Kapiteln Ergänzungen erfahren, von denen den Physiker vor allem die Ausführungen über die Kinetik chemischer Reaktionen in Kapitel VI interessieren dürften. Daß das Buch für jeden, der maßanalytisch zu arbeiten hat, ein hervorragendes Hilfsmittel ist, bedarf kaum noch der Erwähnung. W.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Warschau Dr. I. Mazur für Experimentalphysik, an der Technischen Hochschule Aachen Dr. Rudolf Iglisch für Mathematik.

Ernannt: Der ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität Graz Dr. Victor F. Hess zum Leiter der neueingerichteten Station zur Erforschung der Ultrastrahlen auf dem Hafelekar bei Innsbruck.

Gestorben: Der Privatdozent für anorganische Chemie an der Deutschen Technischen Hochschule Prag und Leiter des anorganischen Versuchswesens Aussig Dr. Erwin Birk, der Elektrochemiker Clinton Paul Townsend in Great Nock Long Island.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.